

**Alexandre Jorge da
Silva Gravata
Gouveia**

**UNIDADE PILOTO DE PRODUÇÃO
DE BIODIESEL A PARTIR DE
ÓLEOS ALIMENTARES USADOS
UTILIZANDO ENERGIA
RENOVÁVEL**

Estudo da viabilidade técnica e financeira

Dissertação de Mestrado submetida como requisito
parcial para obtenção do grau de **Mestre em Energia**

Júri

Presidente: Doutor João Francisco dos Santos
Fernandes, ESTSetúbal/IPS

Orientadora: Doutora Carla Alexandra Gamelas A.
Pinto Reis, ESTSetúbal/IPS

Vogal: Doutor Nelson Simões Oliveira, ESTG/IPLeiria

Dezembro de 2014

**Unidade piloto de produção de biodiesel a partir de Óleos
Alimentares Usados utilizando energia renovável - Estudo da
viabilidade técnica e financeira**

“Inteligência é a capacidade de se adaptar à mudança.” - Stephen Hawking

Orientadora: Professora Doutora Carla Gamelas Reis

Co-orientador: Professor Doutor Luís Coelho

Autor: Alexandre Jorge da Silva Gravata Gouveia

Nº: 120280010

Tel: 966708275

E-mails: ajgouveia1@gmail.com; agouveia@hvccglobal.com

Aos meus avós que já se encontram noutra forma de energia.
Aos meus pais, irmã e sobrinho, pela motivação durante o percurso académico.

.

Agradecimentos

Quero aqui desejar em primeiro lugar os agradecimentos à Professora Doutora Carla Gamelas Reis pelo fato de ser a minha orientadora nesta dissertação de mestrado e pelo grande apoio que me deu na parte de química que esta dissertação envolve.

Ao Professor Doutor Luís Coelho pela sua co-orientação nesta dissertação de mestrado, não só por me ter passado parte do vasto conhecimento científico que me habituou durante a licenciatura e o mestrado na área da energia, mas também pela ajuda a encontrar as soluções ideais na área da energia para a valorização deste trabalho.

À Eng^a. Dina Galhanas pelo seu apoio, pela paciência e pela orientação em todos os ensaios laboratoriais. Sem o seu apoio, o resultado final desta dissertação que resulta em grande parte dos ensaios de laboratório decerto não seriam os mesmos.

Ao Eng^o João Jesus da empresa Biocanter pela disponibilidade que demonstrou em me receber para uma visita às suas instalações e também por ter aceitado a sugestão para efetuar uma análise energética à unidade de produção de biodiesel instalada na empresa.

Resumo

A dissertação de mestrado em questão tem como fundamento principal o estudo da viabilidade técnica e financeira da implementação de uma unidade de produção de biodiesel no campus do Instituto Politécnico de Setúbal a partir de óleos alimentares usados (OAU).

Para determinar o dimensionamento da unidade foi necessário conhecer a quantidade de OAU disponíveis no campus do IPS, tendo-se feito um inquérito, onde se considerou todos os estabelecimentos com cozinha dentro do campus e área circundante.

Em seguida caracterizou-se a qualidade dos OAU para determinar se é possível obter biodiesel com qualidade para o seu uso em motores térmicos.

Posteriormente, produziu-se biodiesel à escala laboratorial por meio de um catalisador e metanol, obtendo ésteres metílicos e caracterizou-se o biodiesel produzido em termos de rendimento e qualidade.

A unidade de produção foi então dimensionada e foi escolhido o modelo ideal de acordo com as necessidades do IPS.

Foi realizada uma análise energética a uma unidade de produção semelhante na empresa Biocanter, para conhecer todos os consumos de energia envolvidos.

Por motivos ambientais e para a optimização do consumo de energia, optou-se por efectuar um estudo de utilização de fontes de energia renováveis (FER) por painéis solares térmicos, fotovoltaicos e geotermia, reduzindo assim a pegada ambiental, tornando o biodiesel produzido, uma energia ainda mais limpa.

Para determinar os impactes ambientais, foram determinadas as emissões equivalentes de CO₂ do biodiesel produzido nos diferentes modos possíveis, com ou sem fontes de energia renováveis e com ou sem consumo energético associado à rede de transporte a biodiesel produzido pela unidade.

Determinaram-se todos os custos com o projeto, desde o consumo de reagentes até ao consumo de energia, determinando-se a sua viabilidade económica de acordo com o investimento total do projeto.

Abstract

This master thesis aims to study technical and financial feasibility of implementing a biodiesel production unit from used cooking oil (UCO), on the campus of the Instituto Politécnico de Setúbal.

To determine the size of the unit it was necessary to know the amount of UCO available in the IPS campus, and therefore, survey was done, which considered all establishments with kitchen on campus and surrounding area.

Then we have characterized the quality of UCO to determine whether it is possible to obtain biodiesel quality for use in combustion engines.

Subsequently, biodiesel was produced at laboratory scale using a catalyst and methanol to give methyl esters and characterized in terms of yield and quality.

The production unit was then dimensioned and the ideal model was chosen according to the needs.

An energy analysis was performed in a similar production unit in Biocanter company to know all the energy consumption involved.

For environmental and optimization of energy consumption reasons, it was decided to carry out a study of the use of renewable energy sources (RES) for thermal, photovoltaic solar panels and geothermal heat pump thus reducing the environmental footprint, making the biodiesel produced, an even cleaner energy.

To determine the environmental impacts, equivalent CO₂ emissions were determined for the biodiesel produced, in the different possible ways, with or without renewable energy sources and with or without energy consumption associated with the transport of the biodiesel produced in the unit.

All the costs were calculated, from the consumption of reagents to the energy consumption, and the financial viability of the project was determined, in accordance with the involved total investment.

Índice de texto

Agradecimentos.....	i
Resumo.....	ii
Abstract.....	iv
Índice de texto.....	v
Índice de figuras.....	vii
Índice de tabelas.....	ix
Índice de fórmulas.....	x
Índice de anexos.....	xi
1. Introdução.....	1
2. O biodiesel.....	3
2.1. Principais propriedades do biodiesel.....	5
2.2. Matéria-prima para a produção de biodiesel.....	7
2.3. Processo de produção de biodiesel.....	9
2.4. Legislação aplicável.....	11
3. Quantificação dos OAU produzidos.....	16
4. Caracterização físico-química dos OAU produzidos.....	19
4.1. Teor de impurezas insolúveis.....	19
4.2. Teor de humidade e matérias voláteis.....	22
4.3. Índice de acidez.....	24
4.4. Índice de saponificação.....	26
4.5. Densidade.....	29
4.6. Índice de iodo.....	31
5. Produção de biodiesel à escala laboratorial.....	36
5.1. Reacção de transesterificação.....	36
5.2. Seguimento da reacção por TLC.....	38
5.3. Purificação do biodiesel e determinação do rendimento mássico.....	41
6. Caracterização físico-química do biodiesel produzido.....	45
6.1. Viscosidade.....	45

6.2. Comparação dos resultados com a norma EN14214:2008.....	46
7. Dimensionamento da unidade de produção.....	49
7.1. Descrição da unidade.....	50
7.2. Funcionamento da unidade.....	53
8. Estudo económico-financeiro da implementação da unidade piloto e avaliação da rentabilidade do investimento.....	55
8.1. Investimento inicial.....	55
8.2. Consumo de reagentes.....	56
8.3. Consumo de energia.....	58
8.3.1. Análise energética à empresa Biocanter.....	59
8.4. Viabilidade económico-financeira.....	65
9. Utilização de fontes renováveis de energia no processo produtivo.....	68
9.1. Dimensionamento de painéis solares térmicos.....	68
9.2. Recuperação energética através de bomba de calor geotérmica.....	71
9.3. Dimensionamento de painéis solares fotovoltaicos.....	76
9.4. Análise ambiental.....	79
9.4.1. Emissões de CO ₂ provenientes da produção.....	79
9.4.2. Emissões de CO ₂ provenientes do transporte.....	81
9.4.3. Emissões de CO ₂ globais.....	82
10. Discussão e conclusões.....	85
11. Referências bibliográficas.....	88
Anexos.....	90

Índice de figuras

<i>Figura 2.1 – Primeiro motor de combustão a óleo de amendoim por Rodolf Diesel</i>	3
<i>Figura 2.2 – Reacção de transesterificação</i>	4
<i>Figura 2.3 – Ciclo de biodiesel</i>	4
<i>Figura 2.4 – Contentor para recolha de OAU</i>	8
<i>Figura 2.5 – Processo de produção de biodiesel</i>	9
<i>Figura 4.1 – Pesagem do filtro</i>	20
<i>Figura 4.2 - Amostra com n-hexano em repouso na estufa</i>	20
<i>Figura 4.3 - Filtração sob vácuo</i>	21
<i>Figura 4.4 - Arrefecimento no exsicador</i>	23
<i>Figura 4.5 - À esquerda padronização da solução KOH e à direita a titulação da amostra</i>	25
<i>Figura 4.6 - Solução alcoólica de hidróxido de potássio</i>	27
<i>Figura 4.7 - Filtração do reagente</i>	27
<i>Figura 4.8 - Tomas de amostra em balões esmerilados</i>	28
<i>Figura 4.9 - Condensador de bolas</i>	28
<i>Figura 4.10 - Ebulição no condensador de bolas</i>	28
<i>Figura 4.11 - Pesagem de um volume de óleo</i>	30
<i>Figura 4.12 - Solução de KI</i>	30
<i>Figura 4.13 - Titulação da solução de tiosulfato de sódio</i>	32
<i>Figura 4.14 - Titulação com indicador de cozimento de amido</i>	33
<i>Figura 5.1 - Amostra representativa de OAU</i>	36
<i>Figura 5.2 - Reacção de transesterificação</i>	37
<i>Figura 5.3 - Tubos eppendorf antes da centrifugação</i>	38
<i>Figura 5.4 – Centrifugação</i>	39

<i>Figura 5.5 - Esteres metílicos diluídos com n-hexano</i>	39
<i>Figura 5.6 – Cromatografia em camada fina (placa de sílica-gel em eluição)</i>	40
<i>Figura 5.7 – Cromatografia em camada fina</i>	40
<i>Figura 5.8 - Decantação do biodiesel</i>	41
<i>Figura 5.9 - Purificação do biodiesel</i>	42
<i>Figura 5.10 – Secagem por rotavapor</i>	42
<i>Figura 5.11 – Biodiesel obtido</i>	43
<i>Figura 7.1 - Esquema de princípio da unidade</i>	52
<i>Figura 7.2 - Processo de produção do biodiesel (com tempos)</i>	54
<i>Figura 8.1 - Ligação dos cliques de jacaré aos barramentos</i>	60
<i>Figura 8.2 - Ligação das pinças de corrente às fases</i>	60
<i>Figura 8.3 - Temperatura e temporizador</i>	60
<i>Figura 8.4 – Potência eléctrica</i>	60
<i>Figura 8.5 - Diagrama potência-tempo</i>	61
<i>Figura 8.6 - Diagrama energia-tempo</i>	62
<i>Figura 8.7 - Bomba de transfega do decantador</i>	62
<i>Figura 8.8 - Depósito de pré-aquecimento</i>	63
<i>Figura 9.1 - Simulação de painéis solares térmicos no Solterm 5.0b</i>	70
<i>Figura 9.2 – Exemplo de funcionamento de uma bomba de calor geotérmica</i>	73
<i>Figura 9.3 - Simulação de painéis solares fotovoltaicos no Solterm 5.0b</i>	76

Índice de tabelas

<i>Tabela 2.1 – Diferenças entre biodiesel e gasóleo</i>	6
<i>Tabela 3.1 - Quantidade mensal de óleos consumidos no campus do IPS</i>	18
<i>Tabela 4.1 – Teor de impurezas insolúveis</i>	22
<i>Tabela 4.2 – Teor de humidade e matérias voláteis</i>	24
<i>Tabela 4.3 – Índice de acidez e percentagem de ácidos gordos livres</i>	26
<i>Tabela 4.4 – Índice de saponificação e peso molar</i>	29
<i>Tabela 4.5 – Massa específica (ou densidade)</i>	30
<i>Tabela 4.6 – Índice de iodo</i>	34
<i>Tabela 4.7 – Tabela resumo dos valores obtidos</i>	34
<i>Tabela 5.1 – Reacção de transesterificação</i>	37
<i>Tabela 5.2 – Rendimento mássico</i>	43
<i>Tabela 5.3 – Produção de biodiesel em laboratório</i>	44
<i>Tabela 6.1 – Viscosidade dinâmica e viscosidade cinemática</i>	46
<i>Tabela 6.2 – Comparação de biodiesel com a Norma EN14214</i>	47
<i>Tabela 8.1 - Cotação enviada pela BB-Diesel</i>	56
<i>Tabela 8.2 - Consumo anual de reagentes</i>	58
<i>Tabela 8.3 - Consumo de energia da Biocanter</i>	64
<i>Tabela 8.4 - Consumo da unidade BB-Diesel</i>	65
<i>Tabela 8.5 – Análise económico-financeira</i>	68
<i>Tabela 9.1 – Cálculo de potência média segundo condições Eurovent</i>	74
<i>Tabela 9.2 – Cálculo do consumo elétrico da bomba de calor geotérmica funcionando como energia de apoio aos painéis solares térmicos</i>	75
<i>Tabela 9.3 - Recuperação energética</i>	78
<i>Tabela 9.4 – Emissões de carbono</i>	84

Índice de fórmulas

<i>Fórmula 4.1 - Teor de impurezas insolúveis</i>	21
<i>Fórmula 4.2 - Teor de humidade</i>	23
<i>Fórmula 4.3 - Índice de acidez</i>	25
<i>Fórmula 4.4 - Percentagem de ácidos gordos livres</i>	25
<i>Fórmula 4.5 - Índice de saponificação</i>	29
<i>Fórmula 4.6 - Peso molar médio</i>	29
<i>Fórmula 4.7 – Densidade</i>	30
<i>Fórmula 5.1 – Rendimento mássico</i>	43

Índice de anexos

<i>Anexo I - Inquérito aos estabelecimentos no campus do IPS.....</i>	<i>90</i>
<i>Anexo II – Ficha técnica da unidade BB-Diesel.....</i>	<i>91</i>
<i>Anexo III – Cotações de reagentes.....</i>	<i>96</i>
<i>Anexo IV – Análise energética à Biocanter.....</i>	<i>98</i>
<i>Anexo V - Diagramas da análise energética.....</i>	<i>106</i>
<i>Anexo VI - Simulação dos painéis solares térmicos.....</i>	<i>107</i>
<i>Anexo VII - Simulação dos painéis solares fotovoltaicos.....</i>	<i>108</i>

1. Introdução

A reciclagem é a conversão de um resíduo ou desperdício em materiais ou produto de potencial utilidade. A reutilização de materiais é uma ótima forma de reduzir os impactes ambientais e proteger os recursos naturais. No que respeita à reciclagem de óleos, devido ao elevado consumo nos meios urbanos, tanto como ambientalmente, como economicamente se torna vantajoso a reutilização deste resíduo para o transformar em matéria-prima a ser usada em motores para os mais variados propósitos.

No campus do Instituto Politécnico de Setúbal existem cinco estabelecimentos de restauração que têm como obrigação a reciclagem de óleos alimentares usados (OAU). Este resíduo é normalmente recolhido pelas empresas que tratam da sua reciclagem, mas poderá também ser recolhido pelo IPS, se o podermos reutilizar na produção de biodiesel.

Para produção de biodiesel a partir dos OAU recolhidos no campus do IPS, terá de ser dimensionada uma unidade para o efeito, de acordo com a quantidade e qualidade da matéria-prima disponível no campus, tendo em conta todos os aspectos financeiros e retorno que o projeto envolve.

O biodiesel a ser produzido a partir dos OAU recolhidos no campus, destinar-se-á apenas a consumo interno das viaturas do Instituto.

A unidade piloto poderá também ser utilizada em projetos de I&D e trabalhos dos estudantes, dado que se enquadra no âmbito científico da Escola Superior de Tecnologia de Setúbal (ESTSetúbal).

Assim, esta dissertação de mestrado visa estudar a viabilidade técnica e financeira da implementação de uma unidade de produção de biodiesel para a reutilização dos OAU do campus do Instituto Politécnico de Setúbal, tendo em conta as quantidades e características dos óleos disponíveis, sempre com uma consideração económica e ambiental.

O carácter inovador desta unidade de produção de biodiesel reside no facto de se ter considerado para o dimensionamento a utilização de uma recuperação energética por meio de fontes renováveis como painéis solares térmicos, fotovoltaicos e ainda uma bomba de calor geotérmica existente no campus do IPS.

Assim será possível reduzir não só o custo da produção de biodiesel assim como a redução de emissões de carbono durante a produção e o transporte associado.

2. O biodiesel

O biodiesel já vem sendo pesquisado e já é conhecido desde o início do século passado, principalmente na Europa.

Na invenção do motor Diesel em 1895, Dr. Rudolf Diesel utilizou como combustível óleo de amendoim, levando a sua invenção à exposição mundial em Paris e mostrando assim ao mundo a sua visão. Segundo ele, a utilização de óleos vegetais para transformar em energia mecânica ajudará consideravelmente o desenvolvimento da agricultura nos países que adoptarão estes meios.



Fig 2.1 – Primeiro motor de combustão a óleo de amendoim por Rudolf Diesel [1]

Estes primeiros motores Diesel eram alimentados por petróleo filtrado, óleos vegetais e até mesmo por óleos de gordura animal, como o peixe. Mas rapidamente todas estas alternativas foram substituídas pelo uso de óleo derivado de petróleo, por motivos financeiros e técnicos. Na altura não existia a preocupação dos impactes ambientais.

O biodiesel é um combustível renovável e biodegradável, podendo ser usado em motores de combustão Diesel padrão sem qualquer alteração.

O biodiesel é constituído por ésteres de ácidos gordos, obtidos através da reação química de transesterificação, de qualquer gordura animal ou vegetal, com um álcool (normalmente metanol), na presença de um catalisador, dando origem a ésteres metílicos e glicerol.

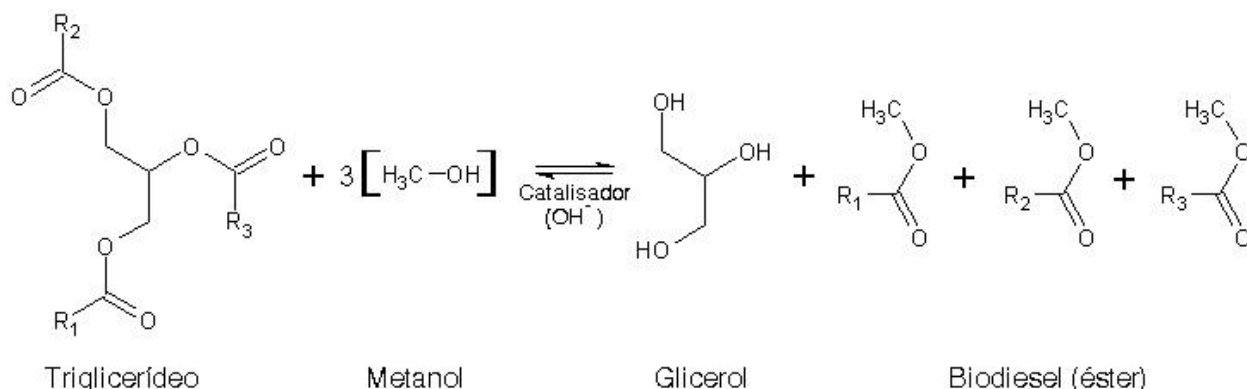


Fig. 2.2 – Reacção de transesterificação [2]

Os ácidos gordos de partida designam-se triglicéridos, sendo as principais gorduras do nosso organismo e compõem a maior parte das gorduras de origem vegetal e animal. Os triglicéridos presentes no nosso corpo podem ser adquiridos através da alimentação ou produzidos pelo nosso próprio organismo. Os triglicerídeos são importantes, pois servem como reserva energética para os momentos de jejum prolongado ou alimentação insuficiente.



Fig. 2.3 – Ciclo do biodiesel [3]

As emissões causadas pelo biodiesel são consideradas como carbono neutro, dado que não contribuem para o aquecimento global, dado que o CO₂ libertado pela combustão já foi compensado pelo período de crescimento da planta e se a mesma entrasse em decomposição pelo processo normal iria libertar gás metano.

2.1. Principais propriedades do biodiesel

Para os combustíveis dos motores Diesel, os principais factores a considerar são: a combustibilidade, as emissões, a adequação ao uso e a adequação ao manuseamento.

A combustibilidade de uma substância, proposta como um combustível, diz respeito ao seu grau de facilidade em realizar a combustão no equipamento na forma desejada, na produção de energia mecânica mais adequada. Em motores Diesel a combustibilidade relaciona-se com as seguintes propriedades essenciais do combustível: poder calorífico e o índice de cetano. A viscosidade cinemática e a tensão superficial, pelo fato de definirem a qualidade de pulverização na injeção do combustível, participam também como fatores de qualidade na combustão.

O poder calorífico é definido como a quantidade de energia liberada na forma de calor na combustão completa de uma quantidade específica de combustível [4]. Quanto maior o seu valor, maior a energia libertada na reação exotérmica com o oxigénio.

Já o índice de cetano é uma propriedade que mede a facilidade com que se dá a ignição e a suavidade da combustão, e está relacionado com o comprimento e ramificações das cadeias constituintes das moléculas do combustível. A influência desta propriedade na performance dos motores passa por, se o índice de cetano for muito elevado pode ocorrer combustão antes do combustível e de o ar estarem misturados convenientemente, o que resulta numa combustão incompleta e na libertação de maior quantidade de poluentes; se o índice de cetano for muito baixo atingem-se temperaturas mais baixas, o que provoca um arranque mais lento do motor e a combustão também pode ser incompleta [5].

Os impactes ambientais das emissões constituem uma característica básica importante pois a fauna e a flora precisam de ser preservadas. O teor de enxofre e de hidrocarbonetos aromáticos, além da combustibilidade, são características importantes inerentes aos impactes das emissões.

A adequação ao uso diz respeito à longevidade, não somente do motor como o sistema de admissão, representada pela capacidade de lubrificação e de prevenção da corrosão, sendo esta última, influenciada principalmente pelo teor de enxofre e pela acidez do combustível.

A adequação ao manuseamento, diz respeito aos transportes, aos armazenamentos e a distribuição do combustível, sendo a corrosividade, a toxicidade e o ponto de inflamação as propriedades mais importantes. No inverno dos países mais frios, o ponto de fluidez torna-se também uma importante propriedade, conduzindo à adição de aditivos anticongelantes [6].

As principais diferenças entre o biodiesel e o gasóleo podem ser verificadas na seguinte tabela.

Tabela 2.1 – Principais diferenças entre o biodiesel e o gasóleo [7]

	Diesel Mineral	Biodiesel
Composição	Hidrocarbonetos C8 a C22	Ésteres C12 a C18
Fonte	Não-Renovável	Renovável
Matéria Prima	Petróleo	Óleo Vegetal
Viscosidade	3 a 6 cSt	3 a 12 cSt
Destilação	160 a 360° C	240 a 330° C
Aplicação	Motor ciclo diesel	Motor ciclo diesel
Nº Cetano	40 a 50	50 a 70
Poder Calorífico	45 MJ/Kg	39,4 a 41,8 MJ/Kg
Enxofre	0 a 0,2%	0 a 0,0024%
Balanço CO₂	Emissão	Emissão e Seqüestro

Como podemos observar, a composição dos combustíveis difere ligeiramente, porém o tamanho das cadeias de carbono é semelhante. Isto confere características semelhantes quanto ao poder calorífico e quanto ao número de cetano. O poder calorífico dá-nos a ideia da energia contida no combustível que é liberada no processo de combustão do motor. Já o número de cetano é uma característica especialmente importante para motores Diesel, onde a combustão é accionada por compressão (ao contrário dos motores ciclo Otto onde existe uma vela de ignição). Sendo assim,

quanto maior o índice de cetano do combustível maior sua capacidade de detonação, o que explica o porquê a melhor da qualidade do gasóleo quando se adiciona uma proporção de biodiesel [7].

2.2. Matéria-prima para a produção de biodiesel

As matérias-primas mais comuns para a produção de biodiesel são os óleos vegetais virgens ou óleos alimentares usados (OAU) e as gorduras animais. Estas matérias-primas contêm triglicéridos, ácidos gordos livres e outras substâncias, dependendo do grau de pré-tratamento que lhes é aplicado antes de serem utilizados.

Os óleos vegetais mais utilizados na produção de biodiesel são os de soja, colza, palma e girassol, podendo também ser obtidos de outras fontes, como algas, borras de café, fungos e resíduos de gordura animal e vegetal, como os óleos alimentares usados (OAU). De todos os óleos vegetais, a colza tem o maior rendimento de óleo por m², sendo a matéria-prima mais utilizada na Europa [8]. Este óleo representa 84% das fontes de matérias-primas para produção de biodiesel a nível mundial.

O futuro dos óleos vegetais para a produção de biodiesel como alternativa ao gasóleo depende da disponibilidade da biomassa existente. No entanto, esta disponibilidade depende da procura de bens alimentares a longo prazo. A produção intensiva de biodiesel a partir de matérias-primas de origem vegetal poderá levar à utilização de campos de cultivo que outrora se destinavam ao mercado alimentar, acentuando a destruição da fauna e da flora e aumentando o risco de extinção de espécies e à carência de bens alimentícios. Este facto poderá aumentar os preços dos cereais, o que irá levantar a questão se é mais importante a preocupação com combustíveis ou com os bens alimentares, sabendo que consumo de energia e o aumento da população mundial está a aumentar. [8]



Fig. 2.4 – Contentor para recolha de OAU [9]

Os óleos alimentares usados são também aplicados na produção de biodiesel. Nos últimos anos, a recolha de óleos alimentares usados tem vindo a aumentar tanto em Portugal como no resto do mundo. A utilização desta matéria-prima, para além de ser benéfica para o ambiente, pois há a recuperação de um resíduo, surge como uma alternativa para combater os elevados custos inerentes aos preços dos outros óleos. Contudo, apesar de mais baratos, apresentam uma qualidade muito inferior comparativamente aos óleos vegetais virgens, uma vez que já sofreram degradação térmica e adição de outras substâncias sendo a mais prejudicial, a água. De facto, durante a utilização a elevadas temperaturas podem ocorrer diferentes reações químicas, como a hidrólise, a polimerização e a oxidação, que alteram significativamente as suas propriedades físicas e químicas.

É também de referir que os óleos alimentares usados apresentam uma densidade, viscosidade e índice de acidez superiores aos outros óleos. A maior acidez obriga a que quando estes óleos são utilizados como matéria-prima seja necessário efetuar um pré-tratamento de neutralização ou aumentar a quantidade de catalisador adicionado para neutralização dos ácidos gordos livres. Para tal é necessário análises laboratoriais sistemáticas para garantir a qualidade do biodiesel produzido. [10]

2.3. Processo de produção de biodiesel

Um dos problemas limitativos da utilização directa dos óleos vegetais como combustível está relacionado com o facto da sua viscosidade cinemática ser muito superior à do gasóleo, o que pode levar a uma atomização deficiente do combustível na câmara de combustão com os consequentes problemas operacionais em termos de formação de depósitos. Com o processo de transesterificação de ácidos gordos não só se resolve o problema da viscosidade, como o biodiesel produzido reage melhor no processo químico da combustão.



Fig. 2.5 – Processo de produção de biodiesel [11]

O processo de transesterificação envolve a reacção de uma molécula de triglicérido com três moléculas de um álcool de cadeia curta, na presença de um catalisador, para produzir uma molécula de glicerol e três moléculas éster metílico (biodiesel). [12]

Os procedimentos relativos à preparação da matéria-prima para a produção de biodiesel, visam criar as melhores condições para a otimizar a reacção de transesterificação. É necessário que a matéria-prima tenha o mínimo de humidade e de acidez, o que é possível regular submetendo-a a um processo de neutralização, através da adição de solução alcalina de hidróxido de sódio ou de potássio como catalisador, seguida de uma operação de secagem ou desumidificação. As especificidades do tratamento dependem da natureza e condições dos ácidos gordos empregues como matéria-prima.

A reacção de transesterificação é o processo de conversão, do óleo ou gordura, em ésteres metílicos ou etílicos de ácidos gordos, que constituem o biodiesel. A reacção pode ser representada pela equação química da Figura 2.2:

A equação representa a reacção química, quando se utiliza o metanol (álcool metílico) como agente de transesterificação, obtendo-se, portanto, como produtos os ésteres metílicos que constituem o biodiesel e o glicerol.

A reacção ocorre na presença de um catalisador, o hidróxido de sódio (NaOH) ou o hidróxido de potássio (KOH), usados em diminutas proporções. A diferença entre eles, com respeito aos resultados na reacção, é muito pequena.

Após a reacção de transesterificação que converte os ácidos gordos em ésteres (biodiesel), a massa reaccional final é constituída de duas fases, separáveis por decantação e/ou por centrifugação. A fase mais pesada é composta de glicerol, impregnada dos excessos utilizados de álcool, de água e de impurezas inerentes à matéria-prima. A fase menos densa é constituída por uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos (conforme a natureza do álcool originalmente adotado) também contaminado pelo excesso reaccional de álcool e impurezas.

A fase pesada contendo água e álcool é submetida a um processo de evaporação, eliminando-se da glicerina bruta esses constituintes voláteis, cujos vapores são liquefeitos num condensador.

Da mesma forma, mas separadamente, o álcool residual é recuperado da fase mais leve, libertando, para as etapas seguintes, os ésteres metílicos ou etílicos. Os excessos residuais de álcool, após os processos de recuperação, contêm quantidades significativas de água, necessitando de uma separação. A desidratação do álcool é feita normalmente por destilação. No caso da desidratação do metanol, a destilação é bastante simples e fácil de ser conduzida, uma vez que a volatilidade relativa dos constituintes dessa mistura é muito grande e, ademais, inexistente o fenómeno da azeotropia para dificultar a completa separação. [12]

Os ésteres deverão ser lavados, separados por decantação ou centrifugação, desumidificados e filtrados posteriormente, resultando finalmente o biodiesel, o qual deverá ter suas características enquadradas nas especificações das normas técnicas estabelecidas para o biodiesel como combustível para uso em motores do ciclo Diesel.

O biodiesel deve ser armazenado em ambientes secos, limpos e isentos de luz. Os materiais de armazenamento aceitáveis são alumínio, aço, polietileno fluoretado, propileno fluoretado e teflon. Entretanto, não são recomendados chumbo, estanho, zinco e bronze. [12]

2.4. Legislação aplicável

Pela legislação europeia e portuguesa, já existe a obrigatoriedade da incorporação do biodiesel no gasóleo em 5% desde 2008 e em 7% desde 2010, denominando-se de biodiesel B5 e B7, respetivamente. Esta alteração foi introduzida pelo Decreto-Lei n.º 142/2010. D.R. n.º 253, Série I de 2010-12-31.

Esta lei altera as normas de especificação técnica para a composição da gasolina e do gasóleo rodoviário, introduz um mecanismo de monitorização e de redução das emissões de gases com efeito de estufa, transpõe parcialmente para a ordem jurídica interna a Directiva n.º 2009/30/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 23 de Abril, procede à segunda alteração ao Decreto-Lei n.º 281/2000, de 10 de Novembro, e à primeira alteração ao Decreto-Lei n.º 89/2008, de 30 de Maio. Esta lei respeita a Norma Europeia EN 14214, que regula a qualidade do biodiesel. [13]

De acordo com os principais fabricantes, a utilização de gasóleo com 20% de biodiesel (B20) poderá ocorrer sem qualquer alteração no motor.

Para o biodiesel, OAU e biocombustíveis temos ainda outra legislação aplicável de relevância:

A Portaria n.º 335/97, de 16 de Maio define as regras a que está sujeito o transporte de resíduos dentro do território nacional.

Decreto-Lei n.º 178/2006, de 5 de Setembro aprova o regime geral da gestão de resíduos.

A Portaria n.º 1023/2006, de 20 de Setembro define os elementos a apresentar pelo requerente no âmbito do processo de licenciamento de gestão de resíduos (armazenagem, triagem, tratamento, valorização e eliminação de resíduos).

O Decreto-Lei n.º 62/2006, de 21 de Março, que transpõe para a ordem jurídica nacional a Directiva n.º 2003/30/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 8 de Maio de 2003

estabelece os mecanismos necessários para promover a colocação no mercado de quotas mínimas indicativas de biocombustíveis e de outros combustíveis renováveis, em substituição dos combustíveis fósseis.

O Decreto-Lei n.º 66/2006, de 22 de Março, que altera o Código dos Impostos Especiais de Consumo, aprovado pelo Decreto-Lei n.º 566/99, de 22 de Dezembro consagra a isenção parcial e total do Imposto sobre os Produtos Petrolíferos e Energéticos (ISP) aos biocombustíveis, quando incorporados na gasolina e no gasóleo, utilizados nos transportes.

A Portaria n.º 1554-A/2007, de 17 de Dezembro fixa as regras para atribuição de quotas de isenção do Imposto sobre Produtos Petrolíferos e Energéticos (ISP).

O Decreto-Lei n.º 89/2008, de 30 de Maio estabelece as normas referentes às especificações técnicas aplicáveis ao propano, butano, GPL auto, gasolinas, petróleos, gasóleos rodoviários, gasóleo colorido e marcado, gasóleo de aquecimento e fuelóleos, definindo as regras para o controlo de qualidade dos carburantes rodoviários e as condições para a comercialização de misturas de biocombustíveis com gasolina e gasóleo em percentagens superiores a 5 %. Este diploma procede à primeira alteração ao Decreto-Lei n.º 62/2006, de 21 de Março.

O Decreto-Lei n.º 206/2008, de 23 de Outubro alarga o âmbito da categoria de pequenos produtores dedicados aos municípios através de alteração ao Decreto Lei n.º 62/2006, de 21 de Março.

O Decreto-Lei n.º 267/2009, de 29 de Setembro estabelece o regime jurídico da gestão de óleos alimentares usados, produzidos pelos sectores industriais, da hotelaria e restauração (HORECA) e doméstico, excluindo-se do âmbito da aplicação deste Decreto-Lei os resíduos da utilização das gorduras alimentares animais e vegetais, das margarinas, cremes para barrar e do azeite.

A Portaria n.º 13/2009, de 2 de Janeiro, que regulamenta o n.º 4 do artigo 71.º- A, aditado ao Código dos Impostos Especiais de Consumo (CIEC) pelo Decreto-Lei n.º 66/2006, de 22 de Março fixa o valor da isenção do imposto sobre os produtos petrolíferos e energéticos para os biocombustíveis, e regula o processo de reconhecimento da isenção para operadores económicos de maior dimensão e pequenos produtores dedicados.

A Portaria n.º 134/2009, de 2 de Fevereiro fixa o valor da isenção do Imposto sobre os Produtos Petrolíferos e Energéticos (ISP).

Decreto-Lei n.º 117/2010. D.R. n.º 207, Série I de 25 de Novembro estabelece os critérios de sustentabilidade para a produção e utilização de biocombustíveis e biolíquidos e define os limites de incorporação obrigatória de biocombustíveis para os anos 2011 a 2020, transpondo os artigos 17.º a 19.º e os anexos III e V da Directiva n.º 2009/28/CE, do Conselho e do Parlamento Europeu, de 23 de Abril, e o n.º 6 do artigo 1.º e o anexo IV da Directiva n.º 2009/30/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 23 de Abril.

Portaria n.º 762/2010. D.R. n.º 162, Série I de 20 de Agosto define a primeira alteração da Portaria n.º 117-A/2008, de 8 de Fevereiro, que regulamenta as formalidades e os procedimentos aplicáveis ao reconhecimento e controlo das isenções e das taxas reduzidas do imposto sobre os produtos petrolíferos e energéticos (ISP).

Portaria n.º 712/2010. D.R. n.º 160, Série I de 18 de Agosto define a primeira alteração à Portaria n.º 159/2004, de 14 de Fevereiro, que fixa os montantes das taxas a cobrar pelas entidades referidas no n.º 2 do artigo 6.º do Decreto-Lei n.º 267/2002, de 26 de Novembro, que estabelece os procedimentos e define as competências para efeitos de licenciamento e fiscalização de instalações de armazenamento de produtos de petróleo e instalações de postos de abastecimento de combustíveis.

Portaria n.º 653/2010. D.R. n.º 155, Série I de 18 de Agosto que altera a taxa do imposto sobre os produtos petrolíferos e energéticos (ISP) aplicáveis ao gasóleo de aquecimento.

Portaria n.º 543/2010. D.R. n.º 140, Série I de 21 de Julho atualiza o cálculo do preço máximo de venda, pelos produtores, às entidades que introduzem gasóleo rodoviário no consumo, do biodiesel cuja incorporação seja obrigatória. Comunicação da Comissão sobre os regimes voluntários e os valores por defeito no regime de sustentabilidade da UE para os biocombustíveis e bio líquidos.

Portaria n.º 69/2010. D.R. n.º 24, Série I de 4 de Fevereiro define a primeira alteração à Portaria n.º 353-E/2009, de 3 de Abril, que estabelece os limites máximos de preço e de volume de venda

de biocombustíveis, a partir dos quais se constituem exceções à obrigatoriedade de incorporação e de venda às entidades que introduzam gasóleo rodoviário no consumo.

Portaria n.º 41/2011. D.R. n.º 13, Série I de 19 de Janeiro estabelece o preço máximo de venda de biodiesel pelos produtores de biocombustíveis às entidades obrigadas a efetuar a sua incorporação no gasóleo rodoviário.

Portaria n.º 301/2011. D.R. n.º 231, Série I de 2 de Dezembro, Ministérios da Economia e do Emprego e da Agricultura, do Mar, do Ambiente e do Ordenamento do Território fixa o valor da compensação por cada título de biocombustíveis (TdB) em falta, prevista no Decreto-Lei n.º 117/2010, de 25 de Outubro.

Decreto-Lei n.º 224/2012. D.R. n.º 200, Série I de 16 de Outubro procede à prorrogação do período de suspensão da vigência do n.º 1 do artigo 15.º do Decreto-Lei n.º 117/2010, de 25 de outubro, relativamente ao cumprimento dos critérios de sustentabilidade de produção e utilização de biocombustíveis e biolíquidos.

Decreto-Lei n.º 6/2012. D.R. n.º 12, Série I de 17 de Janeiro procede à primeira alteração ao Decreto-Lei n.º 117/2010, de 25 de Outubro, que transpõe parcialmente para a ordem jurídica interna a Directiva n.º 2009/28/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 23 de Abril de 2009, e a Directiva n.º 2009/30/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 23 de Abril, de 2009, e estabelece os critérios de sustentabilidade de produção e utilização de biocombustíveis e de biolíquidos, os mecanismos de promoção de biocombustíveis nos transportes terrestres, e define os limites de incorporação obrigatória de biocombustíveis para os anos de 2011 a 2020, procedendo, igualmente, à suspensão temporária da vigência do n.º 1 do artigo 15.º do mesmo diploma.

Portaria n.º 8/2012. D.R. n.º 3, Série I de 4 de Janeiro, Ministérios da Economia e do Emprego e da Agricultura, do Mar, do Ambiente e do Ordenamento do Território. Aprova o regulamento de funcionamento da Entidade Coordenadora do Cumprimento dos Critérios de Sustentabilidade (ECS).

Decreto-Lei n.º 127/2013 D.R. n.º 167, Série I de 30 de Agosto estabelece o regime de emissões industriais aplicável à prevenção e ao controlo integrados da poluição, bem como as regras

destinadas a evitar e ou reduzir as emissões para o ar, a água e o solo e a produção de resíduos, transpondo a Diretiva n.º 2010/75/UE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 24 de novembro de 2010, relativa às emissões industriais (prevenção e controlo integrados da poluição).

Despacho n.º 13279-D/2014. D.R., n.º 211, Série II de 31 de Outubro determina a composição do Conselho Nacional para os Combustíveis, órgão estatutário consultivo da Entidade Nacional para o Mercado dos Combustíveis, E. P. E. (ENMC). Ministério do Ambiente, Ordenamento do Território e Energia - Gabinete do Secretário de Estado da Energia.

Decreto-Lei n.º 130/2014. D.R. n.º 166, Série I de 29 de Agosto aprova a orgânica da DGEG, e que altera o Decreto-Lei n.º 165/2013 relativo à criação e competências da ENMC. Concretamente, a ENMC passa a ter as anteriores atribuições do LNEG no que respeita aos critérios de sustentabilidade dos biocombustíveis.

3. Quantificação dos OAU produzidos

Para dimensionamento da unidade piloto, é necessário conhecer as quantidades de óleos alimentares consumidas nas cantinas, bares e restaurantes no IPS e nas suas áreas limítrofes, assim como alguns aspectos relevantes nas operações diárias levadas a cabo com os óleos alimentares (com vista a conhecer a qualidade dos mesmos e algum aspecto que se possa melhorar).

Para o efeito, foi elaborado um inquérito com dez questões, em que se questionou todos os estabelecimentos relativamente às quantidades consumidas de óleos alimentares, modo de operação, como é feita a reciclagem e variação sazonal do consumo.

Os estabelecimentos que contribuíram para este inquérito foram:

- Snack-bar Rosa do Campo,
- Refeitório e bar da ESTSetúbal, gerido pela Gertal,
- Bar da ESCE, gerido pela Gest Rest,
- Restaurante Moreiras e Agostinho, Lda..

O refeitório da ESE gerido pela Gest Rest não acedeu em responder ao inquérito por considerar que a informação solicitada seria do âmbito confidencial. Porém, em termos do presente estudo, este refeitório foi considerado, e com base nos dados recolhidos nos diversos estabelecimentos do campus, determinaram-se as quantidades consumidas e enviadas para a recolha considerando a diferença entre o conjunto refeitório e bar da ESTSetúbal e o bar ESCE, partindo do princípio que as quantidades seriam semelhantes ao refeitório da ESTSetúbal.

As dez questões propostas foram as seguintes:

- 1- Qual é a quantidade mensal típica consumida de óleos alimentares?
- 2- Qual é a quantidade mensal típica de OAU enviados para reciclagem?

- 3- Com que frequência é efectuada a recolha de OAU?
- 4- Com que frequência se muda o óleo alimentar usado por um novo?
- 5- Aproximadamente quantas refeições diárias se fazem no estabelecimento?
- 6- Podem ocorrer misturas de vários produtos alimentares (ex. água)?
- 7- Qual é a empresa que efectua a recolha?
- 8- Quais são as condições contratuais (custos envolvidos)?
- 9- Existem registos/histórico das quantidades recolhidas?
- 10- Quais são as variações sazonais na utilização dos óleos (ex. época aulas vs época de exames)?

Verificou-se que praticamente todos os estabelecimentos sabiam a quantidade de óleo enviada para a reciclagem.

Também se verificou que em todos os estabelecimentos a qualidade do óleo é verificada com regularidade e não ocorre mistura com outras substâncias que possam prejudicar a qualidade do óleo (ex. água).

O óleo é sempre mudado semanalmente, por vezes antes se a qualidade baixar. Mas em todos os casos a regra da mudança semanal se aplicou, o que não faz muito sentido, dado que temos óleo que faz 14 refeições por litro nos estabelecimentos pequenos e outro a fazer 60 refeições por litro nos refeitórios grandes.

A recolha de óleos é efectuada mensalmente por empresas do sector de recolha e é dada uma contrapartida pequena aos estabelecimentos, normalmente um produto de limpeza ou o serviço de limpeza dos filtros dos exaustores.

Sazonalmente existe uma variação, especialmente no período de férias escolares, onde ocorre uma redução de refeições para 1/3 ou 1/5 do normalmente consumido nos refeitórios grandes.

No Anexo I – Inquérito aos estabelecimentos de restauração no campus do IPS, podem ser consultadas todas as respostas ao inquérito proposto.

Apresentam-se na Tabela 3.1 as quantidades estimadas em relação ao consumo de óleo no campus do IPS.

Tabela 3.1 – Quantidade mensal de óleos consumidos no campus do IPS.

Local	Meses com aulas (l/mês)	Meses de férias (l/mês)
Snack-bar Rosa do Campo	30	12
Refeitório ESE - Gest Rest	65	13
Refeitório e Bar ESTSetúbal - Gertal	112	22,4
Bar ESCE - Gest Rest	45	14,8
Restaurante Moreira e Agostinho	40	16
Total	292	78,2

Podemos concluir que o consumo típico mensal de óleos é de 292 l, mas ocorre uma redução até 78,2 l nos meses de férias e época de exames.

De acordo com o calendário de aulas típico, determinou-se que a escola tem oito meses de aulas e quatro meses de férias ou exames. Como tal, a quantidade total de OAU anual é de 2649 l.

4. Caracterização físico-química dos OAU produzidos

Para se produzir biodiesel é necessário que a matéria-prima seja boa; como se trata de óleos usados, os mesmos não podem estar muito degradados.

Como tal, é necessário caracterizar os óleos recolhidos para determinar a sua qualidade e o nível de pré-tratamento adequado. Assim, foram recolhidas amostras de todos os estabelecimentos que poderão contribuir para entrega de óleos para reaproveitamento.

Optou-se por misturar todos os óleos para obtermos uma amostra representativa de uma futura recolha. A quantidade recolhida foi então de cinco litros, quantidade necessária para que se consiga efectuar todos os testes laboratoriais.

4.1. Teor de impurezas insolúveis

Um dos parâmetros a controlar é o teor de impurezas insolúveis, dado que quanto maior quantidade de impurezas tiver o óleo, maior a necessidade de se proceder a uma filtração. Uma das características que se verificam nos OAU são a grande quantidade de resíduos de frituras.

Para determinar o teor de impurezas insolúveis recorreu-se a técnica gravimétrica, de acordo com a Norma EN ISO 663, tendo-se procedido de acordo com o seguinte protocolo:

Material de ensaio:

Balança A&D Gemini GR-200 (precisão: +/- 0,1 mg)

Estufa a temperatura de 103 °C

Exsicador

Procedimento experimental:

1. Pesou-se rigorosamente uma amostra de cerca de 20 g de OAU, para um erlenmeyer;
2. Colocou-se o papel de filtro (porosidade de 0,8 µm) na estufa a 103 °C, durante 1 hora;

3. Após ida à estufa, colocou-se o filtro no exsicador, durante 45 minutos, ao fim dos quais se efectuou a pesagem na balança de precisão;



Fig. 4.1 – Pesagem do filtro

4. Ao mesmo tempo que o filtro esteve no exsicador, adicionou-se 200 ml de n-hexano à toma de ensaio. Rolhou-se e agitou-se. Deixou-se em repouso, a 20°C, durante aproximadamente 30 min;



Fig. 4.2 – Amostra com n-hexano em repouso

5. Efectuou-se a filtração sob vácuo;

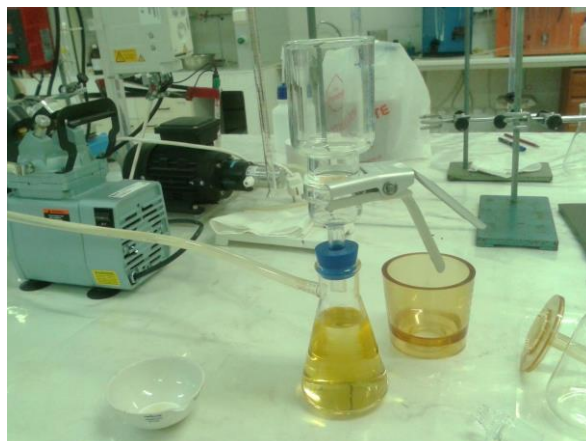


Fig. 4.3 – Filtração sob vácuo

6. Por fim, lavou-se o erlenmeyer que continha a amostra, com n-hexano, a fim de arrastar todas as partículas, filtrando igualmente;

7. No fim da filtração, efectuou-se a secagem do filtro a 103 °C, durante 1 hora, seguido de mais 45 minutos no exsicador, ao fim dos quais se procedeu à determinação do peso do filtro (com as impurezas).

Cálculo dos resultados:

A determinação da quantidade de impurezas presentes na amostra, W (expresso em % m/m), efectuou-se subtraindo ao peso do filtro pós-filtração o peso do filtro antes da filtração:

$$W = \frac{(m_2 - m_1)}{m_0} \times 100 \quad (4.1)$$

onde:

m_0 - é a massa, em gramas, da toma para análise

m_1 - é a massa, em gramas, do papel de filtro antes da filtração

m_2 - é a massa, em gramas, do papel de filtro após filtração

Assim, procedeu-se ao ensaio onde se obteve o seguinte resultado:

Tabela 4.1 – Teor de impurezas insolúveis

	Pesagem inicial		Pesagem final		Impurezas	
	Filtro (g)	Amostra (g)	Filtro (g)	(g)	%m/m	
Ensaio	0,0846	21,2129	0,1311	0,0465	0,219	

4.2. Teor de humidade e matérias voláteis

Todos óleos alimentares usados contêm água e outras substâncias responsáveis pela degradação do biodiesel. Isso deve-se ao facto de todos os alimentos conterem água, especialmente os alimentos congelados, pelo que durante a fritura parte do óleo passa para os alimentos e uma parte da água passa para o óleo.

Assim, torna-se importante determinar a quantidade de humidade existente nos OAU. Para tal aquece-se uma amostra de OAU à temperatura de 103 °C, à qual a água e todas as substâncias voláteis se irão evaporar.

Para determinar o teor de humidade e matérias voláteis recorreu-se a técnica gravimétrica, de acordo com a Norma EN ISO 662, tendo-se procedido de acordo com o seguinte protocolo:

Materiais e equipamentos:

Balança A&D Gemini GR-200 (precisão: +/- 0,1 mg)

Estufa à temperatura de 103 °C

Procedimento experimental:

1. Pesou-se 10,0 g da amostra para análise, num recipiente de vidro previamente seco e pesado;
2. Manteve-se o recipiente que contém a toma para análise durante uma hora na estufa de secagem regulada a 103°C. Deixou-se arrefecer à temperatura ambiente no exsicador e pesou-se;



Fig. 4.4 – Arrefecimento no exsicador

3. Repetiu-se a operação de aquecimento, arrefecimento e pesagem utilizando períodos sucessivos de 30 min, até que a perda de massa entre duas pesagens consecutivas não excedesse 2 mg.

Cálculo dos resultados:

O teor de humidade e matérias voláteis, h , expresso como percentagem mássica, foi calculado de acordo com a seguinte equação:

$$h [\%] = \frac{(m_1 - m_2)}{(m_1 - m_0)} \times 100 \quad (4.2)$$

onde:

m_0 - é a massa, em gramas, do recipiente de vidro

m_1 - é a massa, em gramas, do recipiente de vidro e da toma antes do aquecimento

m_2 - é a massa, em gramas, do recipiente de vidro e resíduo depois do aquecimento

Então procedeu-se ao ensaio em duplicado e obtiveram-se os seguintes resultados:

Tabela 4.2 – Teor de humidade e matérias voláteis

	Pesagem inicial			Pesagem final (g)	Humidade	
	Cadinho (g)	Amostra (g)	Total (g)		(g)	h %
Ensaio 1	89,3432	10,0204	99,3636	99,3525	0,01110	0,111
Ensaio 2	90,1887	10,0041	100,1928	100,1818	0,01100	0,110
				Média	0,01105	0,110

4.3. Índice de acidez

O índice de acidez é a massa de hidróxido de potássio, em miligramas, necessária para neutralizar os ácidos gordos livres existentes em um grama de biodiesel.

Para determinar o índice de acidez recorre-se a volumetria ácido-base, de acordo com a Norma EN 14104, tendo-se procedido de acordo com o seguinte protocolo:

Reagentes:

Mistura dissolvente – mistura-se, em volumes iguais, etanol absoluto e éter etílico.

Solução aquosa de hidróxido de potássio (0,1 M) - dissolve-se 0,281 g de KOH em 50 ml de água destilada.

Solução alcoólica de fenolftaleína

Materiais e Equipamentos:

Balança de precisão da marca Mettler Toledo (precisão: $\pm 0,001$ g)

Erlenmeyers de 250 ml

Provetas graduadas de 100 ml

Bureta de 50 ml

Procedimento experimental:

1- Padroniza-se a solução de KOH 0,1 M com ácido clorídrico 0,1 M;

- 2- Pesam-se tomas de 10,0 g de amostra, em duplicado, para *erlenmeyers*;
- 3- Adiciona-se 100 ml da mistura dissolvente e 3 gotas da solução de fenolftaleína;
- 4- Titula-se com solução KOH 0,1 N sob agitação, até ao aparecimento da primeira cor rosada persistente.



Fig. 4.5 – À esquerda padronização da solução KOH e à direita a titulação da amostra.

Cálculo dos resultados:

O Índice de acidez, IA, é determinado de acordo com a seguinte expressão:

$$IA [mgKOH/g] = \frac{(V \times N \times 56.1)}{m} \quad (4.3)$$

onde:

V – volume da solução de KOH gasto na titulação (ml)

m – massa da toma da amostra (g)

N – normalidade da solução de KOH (N)

A percentagem de ácidos gordos livres, AGL, expressos em ácido oleico, foi calculada de acordo com a seguinte equação:

$$\% AGL = \frac{(V \times N \times 282)}{m \times 10} \quad (4.4)$$

Em que:

V - volume da solução de KOH gasto na titulação (ml);

N – normalidade da solução de KOH (N);

m – massa da toma de amostra de óleo (g);

Procedeu-se ao ensaio em duplicado para determinar o índice de acidez, obtendo-se os seguintes resultados:

Concentração rigorosa de KOH: 0.0992 M

Tabela 4.3 – Índice de acidez e ácidos gordos livres

	Padronização KOH 0,1 M		Titulação Amostra		Índice de Acidez	AGL
	KOH (ml)	HCl (ml)	Amostra (g)	KOH (ml)	IA (mgKOH/g)	(%)
Ensaio 1	25,00	24,80	10,075	3,30	1,82	0,918
Ensaio 2	25,00	24,80	10,025	3,30	1,83	0,923
				Média	1,83	0,92

4.4. Índice de saponificação

A designação de saponificação refere-se à hidrólise das gorduras (ésteres do glicerol e de ácidos gordos), com hidróxido de sódio ou de potássio, para formar glicerol e sais alcalinos de ácidos gordos (sabão).

Na análise de gorduras é vulgar determinar-se o designado índice de saponificação ou número de saponificação. Trata-se de um índice característico que indica o número de miligramas de hidróxido de potássio necessários para a saponificação de 1 g de gordura.

O índice de saponificação determinará a tendência dos OAU fazerem sabão.

Reagentes:

Solução alcoólica de hidróxido de potássio – juntou-se, num almofariz, 40 g de KOH e 45 g de óxido de cálcio (CaO), reduzindo-se a mistura a pó. Adicionou-se 100 ml de etanol absoluto ao almofariz e transferiu-se para um balão volumétrico (de 1 litro). Lavou-se o almofariz com várias porções de etanol, transferindo-se igualmente para o balão, até o volume deste ter sido completado a 1 litro. Agitou-se e inverteu-se várias vezes ao longo do dia. No dia seguinte procedeu-se à sua filtração.



Fig. 4.6 – Solução alcoólica de hidróxido de potássio



Fig. 4.7 – Filtração do reagente

Solução de ácido clorídrico (0,5 N) – usou-se solução padrão de Titrisol.

Solução alcoólica de fenolftaleína

Procedimento experimental:

1. Pesaram-se rigorosamente tomas de cerca de 5 g de amostra, em duplicado, para balões esmerilados de 500 ml;



Fig. 4.8 – Tomas de amostra em balões esmerilados

2. Adicionou-se 50 ml da solução alcoólica de KOH, agitando-se de seguida, um pouco;
3. Adicionou-se reguladores de ebulição e fez-se a reacção ao refluxo durante 30 min. No final deixou-se arrefecer totalmente;



Fig. 4.9 e fig. 4.10 – Reacção ao refluxo com condensador de bolas

4. Titulou-se com HCl (0,5 N), na presença do indicador de fenolftaleína, até a solução adquirir uma coloração amarela límpida;
5. Fez-se também a titulação de um “branco”.

Cálculo dos resultados:

O Índice de saponificação, IS, foi calculado de acordo com a seguinte equação:

$$IS [mgKOH/g] = \left[\frac{(V_b - V_a) \times N \times 56.1}{m} \right] \quad (4.5)$$

onde:

V_b – volume de HCl gasto na titulação do ensaio em branco (ml);

V_a – volume de HCl gasto na titulação do ensaio com a amostra (ml);

N – normalidade do HCl (N);

m – massa da amostra (g);

Para determinar o peso molar médio do óleo, é usada a seguinte equação:

$$PM [g/mol] = \left(\frac{56000 \times 3}{IS} \right) \quad (4.6)$$

Assim, foi realizado um ensaio em duplicado para determinar o índice de saponificação:

Tabela 4.4 – Índice de saponificação e peso molar

	Tit. Branco	Titulação Amostra	Índice de Sapon.	Peso Molar do Óleo
	HCl 0,5N (ml)	Amostra (g) HCl 0,5N (ml)	IS (mgKOH/g)	PM (g/mol)
Ensaio 1	61,3	5,030 24,9	203	828
Ensaio 2	61,3	5,004 25,3	202	833
		Média	202	830

4.5. Densidade

Foi determinada a densidade dos OAU para conhecer a massa existente por unidade de volume.

Para tal, utilizou-se uma proveta de 50 ml e determinou-se a massa do óleo utilizando uma balança Mettler-Toledo, com uma precisão de $\pm 0,001g$. O método foi realizado em triplicado, para cada recipiente.



Fig. 4.11 – Pesagem de um volume de óleo

A massa específica (numericamente igual à densidade) pode então ser calculada pela seguinte expressão:

$$\rho \text{ [kg/m}^3\text{]} = \frac{m}{V} \quad (4.7)$$

onde:

m – massa da amostra (kg)

V – volume ocupado pela amostra (m³)

Então, realizou-se o ensaio em triplicado e obtiveram-se os seguintes resultados:

Tabela 4.5 – Massa específica (ou densidade)

	Amostra		Massa específica
	Volume (ml)	Peso (g)	ρ (kg/m ³)
Ensaio 1	50,0	45,720	914,4
Ensaio 2	50,0	45,715	914,3
Ensaio 3	50,0	45,628	912,6
		Média	914

4.6. Índice de iodo

O índice de iodo é a medida de insaturação de óleos ou gorduras, expressa em número de gramas de iodo absorvido por 100 g da amostra. Assim, temos que quanto maior o índice, maior será o grau de insaturação. A determinação do índice de iodo consiste na adição de excesso de iodo a uma amostra de peso conhecido, determinando-se depois a quantidade de iodo livre em solução através da titulação com tiosulfato de sódio, na presença de cozimento de amido como indicador.

O protocolo usado no ensaio foi o seguinte:

Materiais e equipamentos

Balança A&D Gemini GR-200 (precisão: +/- 0,1 mg)

Bureta de 50 ml

Erlenmeyers de 500 ml com rolhas de vidro

Reagentes

Solução de iodeto de potássio (100 g/l) – adicionou-se 10 g de KI a 100 ml de água destilada.

Indicador de cozimento de amido

Solução de tiosulfato de sódio (0,2N)

Solvente – mistura de iguais quantidades de ciclohexano e de ácido acético glacial.

Reagente de Wijs- reagente contendo monocloreto de iodo em ácido acético.

Procedimento experimental:

1. Pesaram-se amostras com massas entre 0,13 g e 0,15 g e transferiram-se para erlenmeyer de 500 ml, com o auxílio de 20 ml de solvente;
2. Adicionou-se, de seguida, 25 ml de reagente de Wijs;
3. Os erlenmeyers foram tapados, agitados e colocados num local escuro, durante 1 hora, à temperatura ambiente;
4. Após uma hora de repouso, adicionou-se 20 ml de solução de KI e 150 ml de água destilada;



Fig. 4.12 – Solução de KI

5. Titulou-se com a solução de tiosulfato de sódio, até a solução adquirir uma coloração amarela clara.



Fig. 4.13 – Titulação com a solução de tiosulfato de sódio

Adicionou-se então 0,5 ml de indicador de cozimento de amido e continuou-se a titulação, sob agitação forte, até desaparecer a coloração azul escura e surgir uma solução quase incolor.

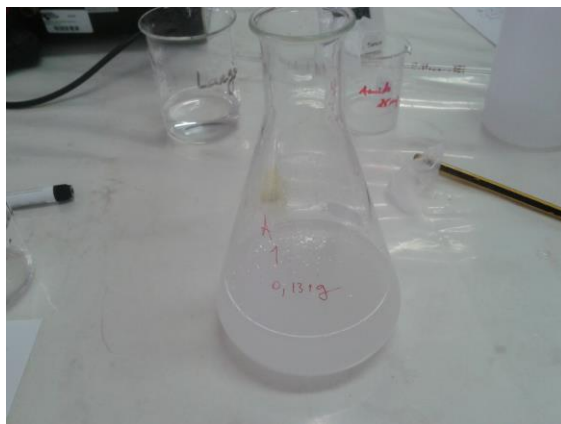


Fig. 4.14 – Titulação com indicador de cozimento de amido (ponto de equivalência)

6. Efetuam-se dois ensaios por amostra e um ensaio em branco.

Cálculo de resultados:

Foram então calculados os resultados pela seguinte expressão:

$$II [g I_2/100 g] = \frac{(V_b - V_a) \times c \times 12.69}{m} \quad (4.8)$$

onde:

V_b – Volume do tiosulfato de sódio gasto na titulação do branco (ml)

V_a – Volume do tiosulfato de sódio gasto na titulação da amostra (ml)

c – concentração da solução de tiosulfato de sódio (N)

m – massa de amostra (g)

Obtiveram-se os seguintes resultados de Índice de Iodo:

Tabela 4.6 – Índice de iodo

	Tit. Branco	Titulação Amostra		Índice de Iodo
	Na ₂ S ₂ O ₃ 0,2N (ml)	Amostra (g)	Na ₂ S ₂ O ₃ 0,2N (ml)	II (g I ₂ /100g)
Ensaio 1	24,5	0,131	19,4	99

Compilando todos os resultados laboratoriais de caracterização dos OAU recolhidos no campus do IPS e áreas limítrofes, podemos observá-los no seguinte quadro.

Tabela 4.7 – Tabela resumo dos valores obtidos

Característica	Resultado
Teor de impurezas insolúveis (% m/m)	0,219
Teor de humidade (% m/m)	0,110
Índice de acidez (mg KOH/g)	1,83
Teor de ácidos gordos livres (%)	0,92
Índice de saponificação (mg KOH/g)	202
Peso molar do óleo (g/mol)	830
Massa específica (kg/m ³)	914
Índice de iodo (g I ₂ /100 g)	99

Podemos verificar que o óleo contém um elevado teor de impurezas insolúveis em comparação com os valores indicativos da Norma EN 14214 para os combustíveis, o que indica que terá de se proceder a uma pré-filtração antes da transesterificação (como é normal acontecer no processo de produção de biodiesel a partir de OAU).

Os OAU apresentam também um teor de humidade significativo, que terá de se retirar previamente ao processo de transesterificação.

Com os resultados obtidos, podemos concluir que os OAU têm qualidade menos boa mas mesmo assim suficiente para se produzir biodiesel. Um dos motivos prende-se com o índice de acidez

obtido, elevado em comparação com a Norma 14214. Será necessário numa fase posterior ao estudo efetuar uma nova colheita de amostras para obter uma nova caracterização.

O índice de saponificação dá-nos uma indicação sobre a matéria-prima do óleo alimentar, que neste caso é compatível com a utilização predominante de óleo de soja, palma e amendoim.

5. Produção de biodiesel à escala laboratorial

Para produção de biodiesel à escala laboratorial, a transesterificação foi efetuada com metanol e utilizando o catalisador mais frequente, o hidróxido de sódio.

5.1. Reação de transesterificação

Durante o inquérito realizado aos estabelecimentos no campus do IPS e áreas limítrofes foi obtida uma amostra de OAU de todos os estabelecimentos e com essa amostra representativa foi produzido biodiesel à escala laboratorial, no laboratório de Química e Ambiente da ESTSetúbal/IPS.

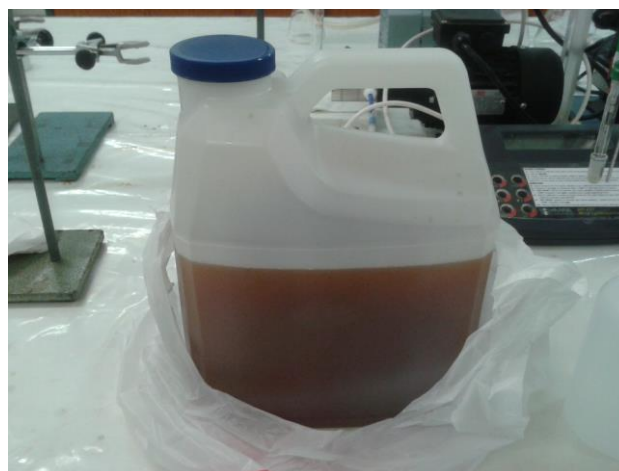


Fig. 5.1 – Amostra representativa de OAU

Para efetuar a transesterificação em laboratório, foi usado o seguinte protocolo:

Condições reacionais:

Catalisador: NaOH 1 % (m/m), relativamente à massa de óleo;

Temperatura: 50 °C;

Proporção metanol/óleo: 6/1 (razão molar)

Procedimento experimental:

- 1- Num balão, colocou-se o metanol e o catalisador (NaOH) e deixou-se reagir fechado até o NaOH se dissolver completamente;
- 2- Pesou-se 100,0 g de OAU e adicionou-se ao balão;
- 3- Colocou-se o balão em banho-maria, a 50 °C;

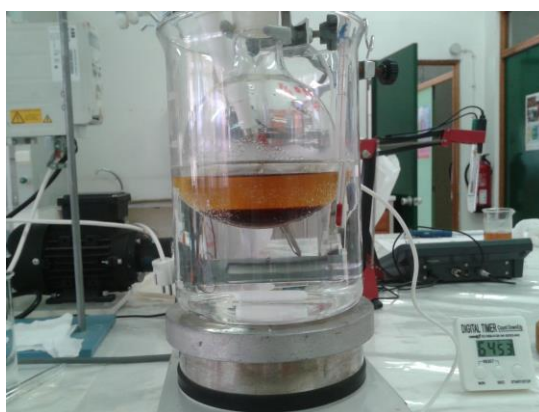


Fig. 5.2 – Reação de transesterificação

- 4- Deixou-se reagir com agitação e retiraram-se amostras (alíquotas) de 1,0 ml de mistura reacional, ao fim de 0 h, 1 h, 2 h e 3 h, para seguir a reação:

Tabela 5.1 – Reação de transesterificação

Pesagem Inicial			
	Amostra (g)	Metanol (g)	NaOH (g)
Ensaio	100,04	23,23	1,075

5.2. Seguimento da reação por TLC

Para seguir a reação de transesterificação, como vimos no subcapítulo anterior, retiramos quatro alíquotas de 1,0 ml, nos tempos 0 h, 1 h, 2 h e 3 h. Estas amostras foram diluídas com n-hexano na proporção 1:10 e analisadas por cromatografia de camada fina (*Thin Layer Chromatography*, TLC), observando-se a produção de ésteres metílicos ao longo do tempo.

Procedimento experimental:

1- Retiraram-se alíquotas de 1,0 ml de mistura reacional, ao fim de 0 h (OAU ainda sem catalisador, para efeitos de comparação), 1 h, 2 h, 3 h;



Fig. 5.3 – Tubos Eppendorf antes da centrifugação

- 2- Colocaram-se as alíquotas em tubos Eppendorf aos quais se adiciona de imediato 1,0 ml de água destilada (para parar a reação);
- 3- Centrifugaram-se as alíquotas durante 3 min, a 8000 rpm (por centrifugação, consegue-se a separação rápida das duas fases);



Fig.5.4 - Centrifugação

4- Retirou-se a fase superior (contendo os ésteres metílicos – biodiesel; e também monoacilgliceróis, diacilgliceróis, triacilgliceróis e ácidos gordos) e esta é diluída 1:10 (v/v) com n-hexano;

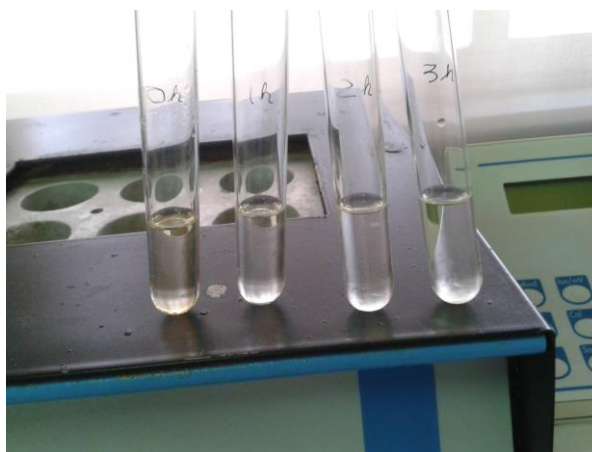


Fig. 5.5 – Ésteres metílicos diluídos com n-hexano

5- Esta solução foi analisada por cromatografia em camada fina (TLC), em placas de sílica gel 20 cm x 20 cm:

- Preparou-se a fase móvel com a composição: éter de petróleo, éter etílico e ácido acético, 85:15:1 (v/v/v);
- Dividiu-se a placa de sílica gel em 4 colunas (para os diferentes tempos: 0 h, 1 h, 2 h, 3 h);

c) Na base de cada coluna, procedeu-se à deposição em banda contínua, de 50 μ l da solução diluída 1:10 em n-hexano;

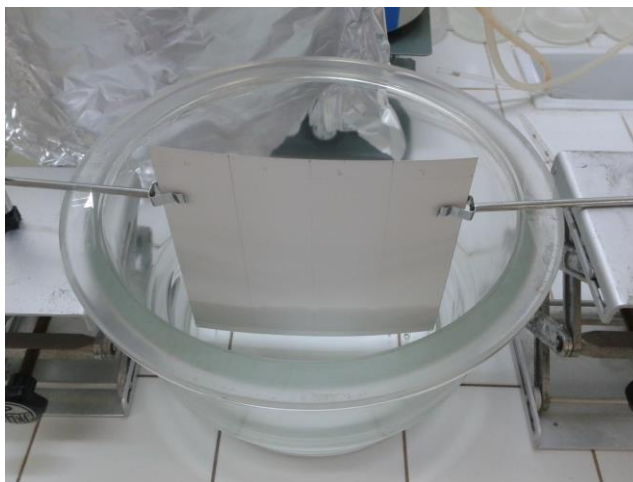


Fig 5.6 – *Cromatografia em camada fina* (placa de sílica-gel em eluição)

d) Fez-se a eluição da placa;

e) Observou-se a placa à luz UV (com comprimento de onda 366 nm) e marcaram-se as manchas a lápis de carvão.



Fig 5.7 – *Cromatografia em camada fina*

Os monoacilgliceróis (MAG) aparecem na zona mais abaixo, junto à zona de aplicação da amostra. Seguem-se, de baixo para cima: os diacilgliceróis (DAG) que se apresentam em dupla banda, pois existem dois isómeros; os ácidos gordos livres (AGL); os triacilgliceróis (TAG), e finalmente no topo, os ésteres metílicos de ácidos gordos (EMAG).

Verificámos que na primeira hora ocorre todo o processo de transesterificação e que poucas diferenças se verificam nas horas seguintes.

5.3. Purificação do biodiesel e determinação do rendimento mássico

Uma característica importante do processo de produção de biodiesel é o rendimento mássico. Consiste em conhecer a relação entre a massa de biodiesel produzido e a massa de matéria-prima utilizada (neste caso, OAU).

Após a transesterificação têm-se essencialmente dois produtos, os ésteres metílicos (biodiesel) e o glicerol.

O processo que se segue consiste em retirar o glicerol por decantação, dado que como têm densidades diferentes, se separam em algumas horas. Segue-se a purificação do biodiesel, retirando a água que ainda contém, assim como algumas substâncias voláteis como o metanol.

Procedimento experimental:

1- Ao fim de 3 h de reação, parou-se o aquecimento e agitação e deixou-se a mistura reacional em repouso numa ampola de decantação, para separação das fases; Nota: este é um processo lento (pode demorar horas), pelo que o melhor é deixar de um dia para o outro, para a completa separação das fases.



Fig. 5.8 – Decantação do biodiesel

- 2- Descartou-se a fase inferior, aquosa (contendo água, glicerol, metanol e catalisador);
- 3- Purificou-se a fase superior, orgânica (contendo os ésteres metílicos, ou seja, o biodiesel). Lavou-se a fase orgânica com 20 ml de água por kg de óleo, sob agitação, em banho-maria a 50 °C;

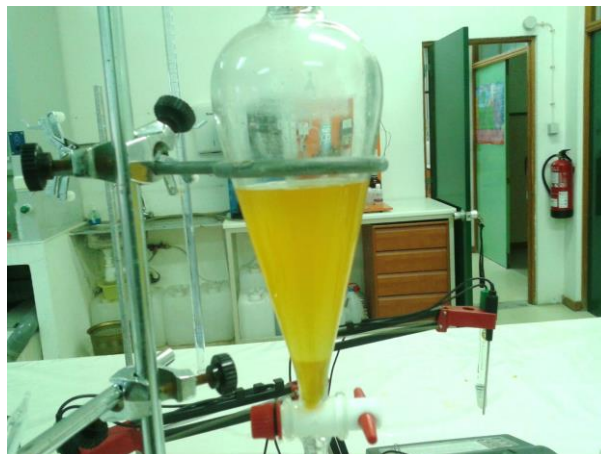


Fig. 5.9 – Purificação do biodiesel

- 4- Transferiu-se para ampola de decantação, para separar as duas fases (biodiesel e águas de lavagem);



Fig. 5.10 – Secagem por rotavapor

- 5- Secou-se a fase orgânica em evaporador rotativo, a 40 °C, com bomba de vácuo, durante 30 min (para eliminar água e metanol);

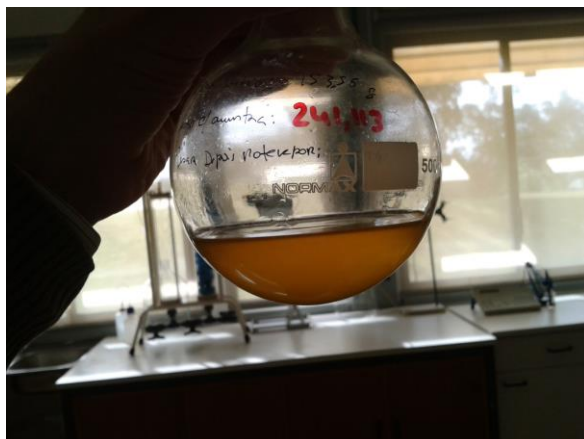


Fig. 5.11 – Biodiesel obtido

6- Pesou-se a fase orgânica (biodiesel), para determinar o rendimento mássico.

Depois do processo de purificação, a massa de biodiesel obtida foi 87,135 g.

Pela seguinte expressão, podemos calcular o rendimento mássico, que é a razão entre a massa do biodiesel após rotavapor (fase final) e a massa da sua matéria-prima:

$$\text{Rendimento mássico } [\%] = \frac{m_b}{m_a} \times 100 \quad (5.1)$$

onde:

m_b – massa do biodiesel após purificação

m_a – massa de matéria prima (OAU)

Então, podemos calcular o rendimento mássico:

Tabela 5.2 – Rendimento mássico

	Pesagem Inicial			Pesagem Final		Rendimento
	Amostra (g)	Metanol (g)	NaOH (g)	Mat. Org. (g)	Após rotav. (g)	
Ensaio	100,04	23,23	1,075	87,553	87,135	87,1%

Os resultados obtidos podem ser verificados na Tabela 5.3. Podemos concluir que a produção de biodiesel à escala laboratorial foi efetuada com sucesso, obtendo-se um rendimento mássico de 87,1 %, valor que será utilizado nos capítulos seguintes para efeitos de dimensionamento da unidade piloto.

Tabela 5.3 – Produção de biodiesel em laboratório

Característica	Resultado
Amostra inicial OAU [g]	100,04
Metanol [g]	23,23
NaOH [g]	1,075
Fase orgânica após decantação [g]	87,553
Fase orgânica após evaporador rotativo [g]	87,135
Rendimento mássico [%]	87,1

6. Caracterização físico-química do biodiesel produzido

Após a produção de biodiesel à escala laboratorial, é necessário caracterizá-lo, para verificar a sua qualidade e comparar com a norma europeia EN14214:2008 que contém as características, requisitos e testes dos combustíveis compostos de ésteres metílicos de ácidos gordos (FAME – *Fatty Acid Methyl Esters*) para utilização em motores Diesel.

Para a caracterização do biodiesel produzido foram realizados os seguintes ensaios, anteriormente já efetuados para os OAU (vd capítulo 4):

- Teor de impurezas insolúveis
- Teor de humidade
- Índice de acidez
- Índice de iodo
- Densidade (ou massa específica)

Foi também determinada a viscosidade do biodiesel produzido.

6.1. Viscosidade

A definição mais simples de viscosidade é a resistência ao corte, que no caso de um fluido, é a resistência que o mesmo oferece ao escoamento, a uma determinada temperatura.

A viscosidade foi determinada por meio de um viscosímetro modelo Visco Star-L da FUNGILAB S.A.. O ensaio foi efetuado com o biodiesel aquecido a 40 °C, para comparação com a norma EN14214:2008.

O viscosímetro indicou uma viscosidade dinâmica (μ) 15 cP, que corresponde a 0,015 kg/(m.s).

A massa específica do biodiesel, foi calculada de acordo com o subcapítulo 3.5 e obteve-se o resultado de 876 kg/m³. Calcula-se então a viscosidade cinemática pela seguinte expressão:

$$\nu [m^2/s] = \frac{\mu}{\rho} \quad (6.1)$$

onde:

μ - viscosidade dinâmica [kg/(m.s)]

ρ – massa específica (kg/m³)

Assim, a viscosidade cinemática é:

Tabela 6.1 – Viscosidade dinâmica e viscosidade cinemática

	Massa específica		V. Dinâmica	V. Cinemática
	(kg/m ³)	(cP)	(kg/ms)	(mm ² /s)
Ensaio	876	15	0,015	17,1

6.2. Comparação dos resultados com a norma EN14214:2008

Podemos então compilar todos os resultados obtidos na caracterização do biodiesel produzido em laboratório e comparar com a norma europeia EN14214:2008.

Tabela 6.2 – Comparação do biodiesel produzido em laboratório com a norma EN14214:2008.

Característica	Resultado	Mín. EN14214:2008	Máx. EN14214:2008
Teor de impurezas insolúveis [mg/kg]	140	-	24
Teor de humidade [mg/kg]	18.536	-	500
Índice de acidez [mg KOH/g]	0,52	-	0,50
Massa específica a 15 °C [kg/m ³]	876	860	900
Índice de iodo [g I ₂ /100 g]	101	-	120
Viscosidade a 40 °C [mm ² /s]	17,1	3,5	5,0

Podemos então verificar que o índice de acidez, a densidade (ou massa específica) e o índice de iodo cumprem as especificações da norma EN14214:2008.

O teor de impurezas insolúveis é elevado (com valor de 140 mg/kg), o que indica que terá de se proceder à filtração do biodiesel produzido (tal como acontece normalmente nos processos de produção de biodiesel à escala industrial).

No que respeita ao teor de humidade, o valor obtido foi elevadíssimo (18536 mg/kg), pelo que a purificação deverá retirar esse excesso de água, até se obter o valor máximo de 500 mg/kg. O resultado obtido poderá dever-se à incompleta separação de fases por decantação, após lavagem do biodiesel com água.

Os valores que encontrámos são elevados, não cumprindo a norma, mas frequentemente encontram-se valores da mesma ordem de grandeza a partir de OAU [13].

Concluindo, podemos afirmar que o biodiesel produzido tem qualidade compatível com a matéria-prima utilizada (OAU), sendo necessário controlar todos os parâmetros que estão fora da especificação da norma. Como se trata de OAU, é expectável que exista alguma degradação da matéria-prima e consequentemente a qualidade do produto final seja afetada.

Se houver uma mistura de biodiesel com diesel, por exemplo a 30 % biodiesel e 70 % gasóleo (o denominado B30), facilmente se conseguirá que os parâmetros respeitem a especificação.

Para garantir que o biodiesel produzido na unidade piloto seja de qualidade todos os parâmetros terão de ser monitorizados com periodicidade.

7. Dimensionamento da unidade de produção

As unidades de produção de biodiesel caracterizam-se pela sua capacidade de produção e pelos componentes que a constituem. Uma das preocupações ao dimensionar a unidade terá de ser a segurança, dado que como iremos utilizar metóxido de sódio, existe sempre o risco de explosão. Como tal, uma unidade deste tipo terá de ter uma certificação europeia.

Visto isto, a melhor solução será uma unidade integrada e já com certificação europeia no que respeita à segurança.

Para o dimensionamento teremos de ter em conta a realidade de consumo no campus do IPS e áreas limítrofes. Segundo a Tabela 3.1, podemos verificar que de acordo com o inquérito, são reciclados anualmente 2649 l de OAU.

Como a massa específica dos OAU tem o valor de 914 kg/m^3 , a massa específica do biodiesel é 876 kg/m^3 e o rendimento da transesterificação é 87,1 %, podemos calcular o volume de biodiesel produzido anualmente:

$$V [l] = \frac{2649 \times 914}{876} \times 0.871$$

$$V = 2407 \text{ l}$$

É portanto, possível produzir 2407 l de biodiesel anualmente.

Consultando os fabricantes que comercializam as unidades de produção de biodiesel no mercado, as unidades de dimensões pequenas mais comuns são as que fabricam lotes de 1000 l, o que não serve para o IPS, dado que os OAU ficariam retidos muito tempo em armazém e iriam oxidar facilmente, perdendo a qualidade.

De todas as empresas consultadas, a unidade de menor dimensão que cumpre todas as certificações de segurança europeias (também uma solução integrada), é a unidade BB200-

CSRNA da BB-Diesel. Esta unidade está dimensionada para a produção de 200 l/lote, o que significa que poderá ser utilizada no IPS uma vez por mês.

7.1. Descrição da unidade

Esta unidade é considerada de alta performance, estando os depósitos dos reagentes conectados ao reator e este ao sistema de purificação e posteriormente ao depósito de armazenagem do biodiesel. A unidade faz o processamento total de 200 litros de biodiesel pronto a ser utilizado, ou seja, prepara o metóxido, a admissão de óleo, o seu aquecimento, a transesterificação, a separação da glicerina e a purificação do biodiesel.

Porque o metóxido é um reagente perigoso, a unidade possui um reator de metóxido que funciona de forma hermética, onde foram levados em conta todos os requisitos de segurança exigidos pela norma europeia. Assim, a preparação do metóxido é efetuada em sistema completamente estanque, embora semiautomático, a fim de se evitar fugas de metanol e garantir total segurança de operação.

Os processos de admissão de óleo, aquecimento, reação de transesterificação e decantação de glicerina são efetuados de forma completamente automática, comandados por um quadro elétrico industrial.

A purificação do biodiesel é efetuada por resinas de permuta iónica, retirando os contaminantes do biodiesel por adsorção. Após o escoamento do glicerol faz-se seguir o biodiesel para a coluna de resinas, onde circulará a um fluxo constante de 120 l/h, até se esgotar o biodiesel dentro do reator de transesterificação. No final desta operação, o biodiesel está pronto a ser utilizado, ou armazenado.

O reator da unidade possui um aquecimento elétrico com potência de 4 kW, possui um sistema de mistura avançada e vem equipado com um filtro industrial de cartucho de 1 μ m. Possui controlo de processo através de quadro elétrico e um sistema automático de controlo de temperatura. Todos os componentes são normalizados para que possam ser substituídos facilmente em caso de avaria. O sistema de aquecimento encontra-se numa posição inferior ao reator e só é acionado pelo quadro elétrico após a entrada do óleo e antes da entrada do metóxido,

garantindo total segurança da operação. O sistema avançado de mistura de metóxido e válvulas de controlo remoto da entrada de metóxido são de ação pneumática, a fim de eliminar qualquer risco de explosão.

O reator de transesterificação, de envelope duplo e em aço inox, tem uma capacidade de 300 litros.

O reator de metóxido, em aço AISI 316, possui uma capacidade de 40 litros.

A bomba hidráulica da unidade tem uma potência de 750 W com um caudal volúmico de 160 l/min.

A bomba pneumática de mistura do metóxido tem um caudal de 15 l/min, sendo alimentada por um caudal volúmico de 9 m³/h de ar.

Todos os comandos do processo são montados num painel de controlo com programador analógico de comando de processo com avanços por mensagens passo a passo. Possui também um termostato e termómetro.

Deverá ainda ser adquirido separadamente:

- 1 bomba para colocar o óleo no decantador,
- 5 m de mangueira (pode ser mangueira transparente vendida a peso),
- 1 filtro de copo (para evitar a passagem de resíduos grossos para a bomba),
- 1 válvula anti explosão para colocar no depósito de metanol,
- 1 tubo para o depósito de metanol.

Mais informação sobre a unidade de produção de biodiesel pode ser consultada no Anexo II – Ficha técnica da unidade BB-Diesel BB200-CSRNA.

A unidade de produção da BB-Diesel encontra-se esquematizada na Figura 7.2, onde se podem verificar os depósitos decantadores, a bomba hidráulica, as fases de filtração e as válvulas a três vias.

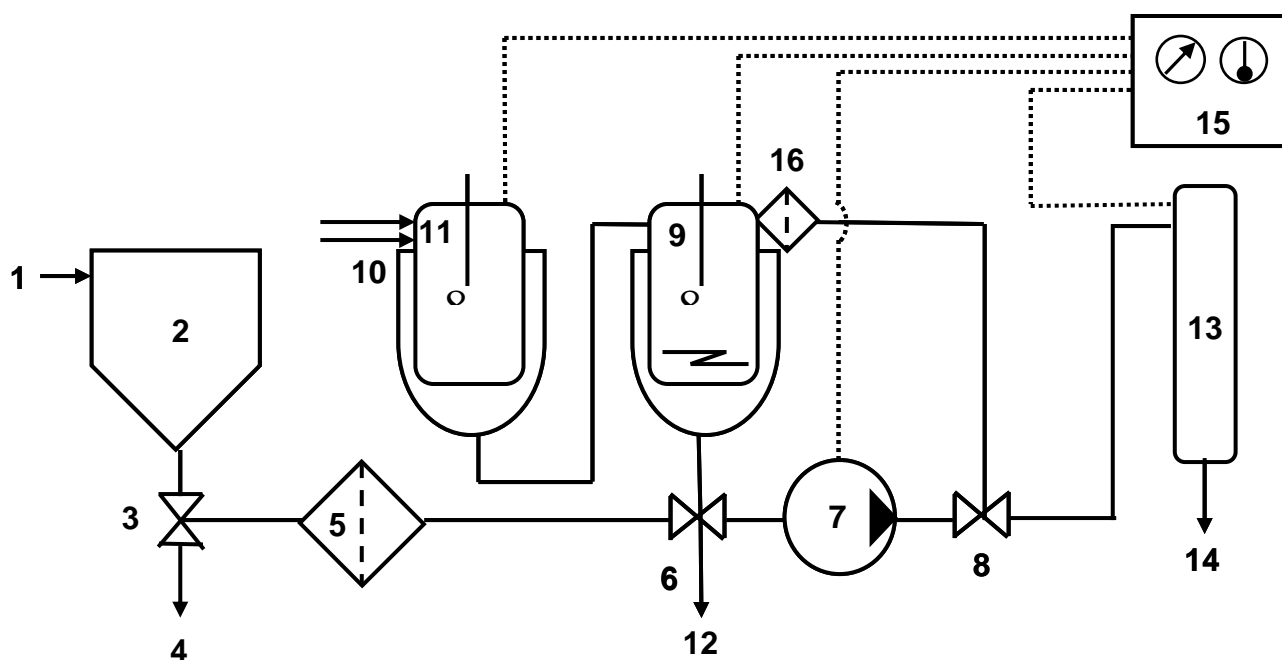


Fig 7.1 – Esquema de princípio da unidade de produção de biodiesel

onde:

1- Entrada dos OAU

2 – Decantador de OAU

3 e 8 – Válvulas a três vias

4 – Saída de sólidos

5 – Filtro de partículas de 60 a 100 μm

6 – Válvula a quatro vias

7 – Bomba de 750 kW

9 – Reator de transesterificação com resistências de aquecimento de 4 kW

- 10 – Entrada do metanol e do hidróxido de sódio
- 11 – Reator de metóxido com bomba pneumática
- 12 – Saída do glicerol
- 13 – Coluna de lavagem com resinas de permuta iónica
- 14 – Saída do biodiesel
- 15 – Quadro elétrico (PLC)
- 16 – Filtro de partículas de 1 μm

7.2. Funcionamento da unidade

Os OAU deverão ser pré-filtrados com um filtro de copo para garantir a separação dos resíduos grosseiros e armazenado em depósito de decantação durante 24 h. Após este período o óleo deverá ser filtrado em filtros com malha de 60 a 100 μm , seguindo para o interior do reator, por processo automático. O óleo será aquecido a 55 °C, fazendo-se de seguida entrar o metóxido previamente preparado e iniciando-se a reação, que será efetuada em processo automático. O metóxido entra no reator a uma temperatura aproximada de 40 °C, pelo facto da reação entre o metanol e hidróxido de sódio ser exotérmica. Terminada a reação de transesterificação, o reator entra em modo de pausa até terminar o tempo de decantação, após o qual será emitido um sinal sonoro e uma mensagem para escoar o glicerol. Retirado o glicerol, dá-se a lavagem por resinas de permuta iónica.

A lavagem do biodiesel por resinas de permuta iónica é efetuada fazendo passar o biodiesel pela coluna de resinas a uma velocidade constante, ficando o biodiesel isento de impurezas e pronto a ser armazenado e utilizado. A coluna de lavagem armazena aproximadamente 40 kg de resina que permite lavar cerca de 36000 l de biodiesel.

Na figura em baixo pode-se verificar o processo de produção de biodiesel desta unidade, com os tempos aproximados de cada fase do processo.

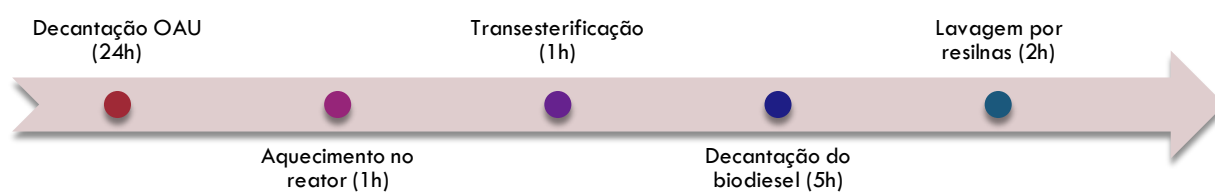


Fig. 7.2 – Processo de produção da unidade de biodiesel (com tempos)

8. Estudo económico-financeiro da implementação da unidade piloto e avaliação da rentabilidade do investimento

Apesar da matéria-prima não ter custos, é necessário ter em conta todos os custos envolvidos com o investimento inicial da compra e implementação da unidade, assim como os custos operativos com o seu funcionamento. A grande vantagem da unidade ser instalada no IPS é que não haverá custos com o transporte da recolha de matéria-prima, o mesmo não acontecendo com os outros sistemas de produção centralizada.

Este estudo é determinante para verificar se compensa o investimento deste projeto, por outras palavras, verificar se o mesmo terá o retorno de investimento num prazo considerado aceitável, tendo em conta a vida útil da unidade.

8.1. Investimento inicial

Qualquer projeto terá de ter um investimento inicial, tanto de aquisição do equipamento, como de transporte e instalação. Para esta unidade, após consultado o fabricante BB-Diesel ficaram-se a conhecer todos os custos necessários de investimento.

Ao preço da unidade de produção, ainda é necessário contar com um depósito decantador para os OAU, assim como outros equipamentos extra descritos no subcapítulo 7.1. Como tal, foi pedido uma cotação que pode ser consultada na Tabela 8.1:

Tabela 8.1 – Investimento inicial (cotação enviada pela BB-Diesel)

Equipamento	Quantidade	Unidade	Preço c/IVA
Unidade BB200-CSRNA	1	Un	15.867,00 €
Decantador 300 l	1	Un	1.943,40 €
Bomba de transfega	1	Un	307,50 €
Mangueira de transfega	1	Un	6,15 €
Filtro de copo	1	Un	61,50 €
Tubo de transfega	1	Un	6,15 €
Válvula anti explosão	1	Un	61,50 €
Resinas de permuta iónica	40	kg	836,40 €
Transporte do equipamento	1	Un	430,50 €
Total			19.520,10 €

De notar que foi adicionado um decantador, já considerado na fig. 7.1 – Esquema de princípio, devido a se tratar de OAU, assim como uma bomba, pinha e mangueira de transfega.

O tubo de pesca e a válvula anti explosão destinam-se a ser instalados no reator de metóxido, sendo necessário uma ligação a uma rede de ar comprimido.

As resinas de permuta iónica têm um custo/kg de 17 € + IVA; como a coluna tem uma capacidade de 40 kg, vamos ter de contar com essa quantidade no investimento. As resinas podem ser consideradas como investimento inicial, dada a sua duração (segundo o fabricante purificam até 36000 l de biodiesel).

8.2. Consumo de reagentes

Para calcular os custos operacionais na produção do biodiesel, teremos de considerar todos os custos com os reagentes, neste caso, o metanol e o hidróxido de sódio.

Tanto para o metanol como para o hidróxido de sódio, o preço está dependente da quantidade que se pretende adquirir (quanto maior a quantidade, menor o preço). No caso do hidróxido de sódio, como é um reagente higroscópico, uma embalagem com uma grande quantidade é um problema que se tem que considerar. O mesmo não acontece com o metanol, em que se pode adquirir uma grande quantidade.

Como tal, considerou-se que embalagens de 25 kg de hidróxido de sódio e contentores de 200 l de metanol seriam a opção indicada para o consumo da nossa unidade de produção de biodiesel.

Foram consultados vários fornecedores de reagentes e selecionaram-se as cotações enviadas pelas empresas Enzymatic e VWR que podem ser consultadas no Anexo III – Cotações de reagentes.

A Enzymatic fornece cada contentor de 200 l de metanol a 155,00 € + IVA e a VWR fornece cada embalagem de 25 kg de hidróxido de sódio a 70.00 € + IVA.

Para determinar o consumo dos reagentes, levam-se em consideração as condições reacionais dos ensaios laboratoriais do capítulo 5. De acordo com a Tabela 5.1, sabemos que por cada 100,04 g de OAU, necessitamos de 1,075 g NaOH e 23,23 g de metanol.

Como sabemos que o consumo anual de óleos no campus do IPS é 2649 l (vd capítulo 3) e a massa específica dos OAU é 914 kg/m³ (vd Tabela 4.5), podemos calcular a massa consumida de OAU:

$$m_{OAU} [kg] = \frac{2649 \times 914}{10^3}$$

$$m_{OAU} = 2421 \text{ kg}$$

A massa de hidróxido de sódio consumido anualmente é:

$$m_{NaOH} [kg] = \frac{2421 \times 1,075}{100,04}$$

$$m_{NaOH} = 26,02 \text{ kg}$$

A massa de metanol consumido anualmente é:

$$m_{\text{CH}_3\text{OH}} [\text{kg}] = \frac{2421 \times 23,23}{100,04}$$

$$m_{\text{CH}_3\text{OH}} = 562,2 \text{ kg}$$

Na Tabela 8.2 indicam-se os consumos anuais de reagentes.

Tabela 8.2 – Consumos anuais de reagentes

Reagente	Consumo [kg]	Embalagem	Preço embalagem	Densidade [kg/l]	Preço [€/kg]	Custo anual
NaOH	26,02	25 kg	70,00 €	-	2,800	72,85 €
Metanol	562,2	200 l	155,00 €	0,7918	0,979	550,29 €
Total						623,14 €

Podemos concluir que temos um custo com os reagentes de 0,26 €/l, considerando a produção anual de 2407 l de biodiesel.

8.3. Consumo de energia

O consumo de energia desta unidade está dependente do consumo do aquecimento no reator de transesterificação, do funcionamento da bomba de circulação e bomba de transfega, do consumo de ar para a bomba pneumática do reator de metóxido e do consumo elétrico do quadro elétrico (PLC).

Para melhor conhecer o consumo desta unidade, foi efetuada uma análise energética à empresa Biocanter, em Sesimbra, onde está instalada uma unidade de produção semelhante, com capacidade para 500 l/lote.

8.3.1. Análise energética à empresa Biocanter

Para efetuar a análise energética foi utilizado um analisador de corrente da CHAUVIN ARNOUX C.A 8335. Este analisador foi ligado ao quadro elétrico (PLC) da unidade de produção. Foram então medidos os consumos durante um dia normal de produção, em que se produziram quatro lotes de 500 l de biodiesel.

O processo é composto por:

- 1 - Um decantador com aquecimento e bomba de transfega;
- 2 - Filtro de 60 μm ;
- 3 – Depósito de pré aquecimento;
- 4 - Reator de metóxido, bomba misturadora e bomba de transfega;
- 5 - Reator de transesterificação com aquecimento;
- 6 - Bomba principal da unidade de produção;
- 7 - Decantador de biodiesel;
- 8 - Colunas de areias de purificação e bomba de circulação;
- 9 - Quadro elétrico (PLC)

O analisador foi então ligado ao quadro elétrico da unidade principal para efetuar as medições, excluindo o item 1 (aquecimento e bomba do decantador), o item 3 (depósito de pré aquecimento) e o item 8 (bomba das colunas de purificação). Para estes itens foi estimado o seu consumo de acordo com a sua potência e tempo de funcionamento.



Fig. 8.1 – Ligação dos cliques jacaré aos barramentos Fig. 8.2 – Ligação das pinças de corrente às fases

A medição foi efetuada durante 7 h e 45 min, com intervalo de medição de um minuto.

Os dados podem ser consultados no Anexo IV – Análise energética à Biocanter.

Verificou-se que o processo de produção a transesterificação tem uma duração de 75 min a 75 °C e atinge um pico de potência elétrica de 9 kW, devido sobretudo ao aquecimento e bomba de circulação principal. As resistências de aquecimento do reator funcionam aproximadamente 55 min em cada processo de transesterificação.



Fig. 8.3 – Temperatura e temporizador

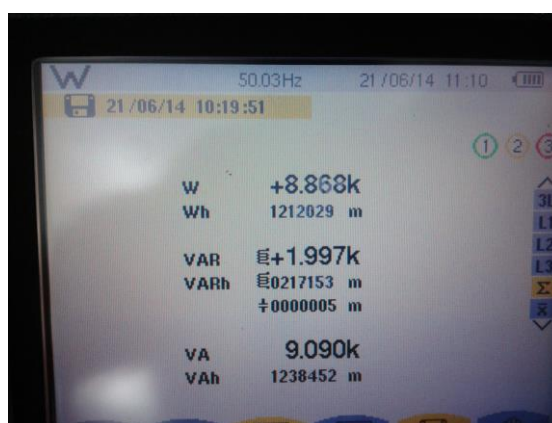


Fig. 8.4 – Potência elétrica

Após tratamento de dados, obteve-se o gráfico da Figura 8.5, que apresenta os picos de consumo durante um dia típico de produção.

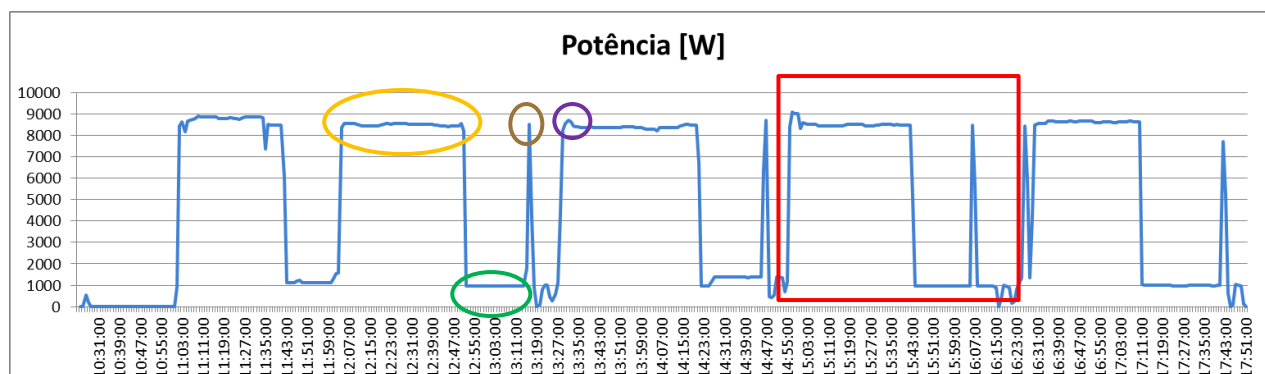


Fig. 8.5 – Diagrama de potência – tempo

Legenda:

Vermelho – produção de um lote

Laranja – resistências e bomba principal em funcionamento

Verde – bomba principal em funcionamento

Lilás – bomba do reator metóxido, bomba principal e resistências em funcionamento

Castanho – funcionamento momentâneo das resistências após o vazamento do reator

Podemos verificar que durante a produção ocorreram patamares elevados de potência correspondendo ao funcionamento das resistências no reator de transesterificação. Essa potência acumulou com a potência da bomba de circulação localizada por baixo do reator que esteve quase todo o tempo a funcionar. Notou-se no início de cada lote um pico de potência pontual, devido ao consumo adicional da bomba de transfeço do reator de metóxido. Também no início ocorreu o abastecimento e mistura no reator de metóxido, motivo pelo qual os picos de potência no início do processo foram um pouco diferentes.

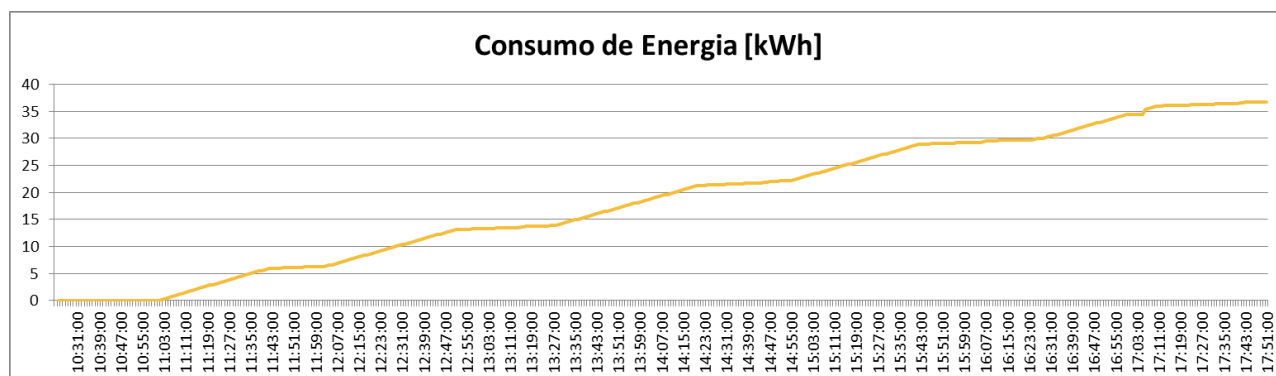


Fig 8.6 – Diagrama de energia – tempo

De acordo com o analisador, durante um dia de produção consumiu-se no total 36,78 kWh de energia elétrica (vd Figura 8.6). Note-se que este consumo só corresponde à unidade principal. No Anexo V – Diagramas da análise energética, podem ser consultados todos os diagramas elaborados no tratamento de dados.

Para determinar o consumo no aquecimento e transfeço do decantador e o consumo da bomba das areias de purificação, foram retiradas as potências dos equipamentos e consultou-se a empresa para conhecer o tempo de funcionamento dos mesmos.

O decantador, anteriormente indicado como item 1, tem duas resistências com potência total de 8 kW e uma bomba com potência 180 W, tendo como tempo de funcionamento 1 h para o aquecimento e 15 min para a transfeço.



Fig. 8.7 – Bomba de transfeço do decantador

O depósito de pré aquecimento tem três resistências, com uma potência total de 12 kW e funcionam durante 45 min.



Fig. 8.8 – Depósito de pré aquecimento

Já as colunas com areias de purificação têm uma bomba com uma potência de 250 W e funcionam ininterruptamente durante 5 h.

Nestas estimativas desprezou-se o regime de funcionamento das bombas, por não se ter dados do fabricante.

Assim, o consumo de energia desta unidade num dia típico pode ser consultado no quadro em baixo.

Tabela 8.3 – Consumo de energia da Biocanter

Equipamento	Potência [kW]	Tempo [h]	Energia [kWh]
Resistências do decantador	8	1	8,00
Bomba do decantador	0,18	0,25	0,05
Resistência do depósito de pré-aquecimento	12	0,75	9,00
Unidade de produção	-	-	36,78
Bomba das colunas de purificação	0,25	5	1,25
Total			55,08

Como este consumo corresponde à produção de quatro lotes, ou por outras palavras 2000 l de biodiesel, podemos calcular o consumo de energia por litro:

$$E = 0,0275 \text{ kWh/l}$$

Se considerarmos o preço da energia a 0,11 €/kWh, tendo como referencia as faturas de energia da Endesa referentes à ESTSetúbal:

$$\text{Custo de energético por litro} = 0,003 \text{ €/l}$$

Podemos então calcular o consumo anual da unidade de produção da BB-Diesel a instalar no IPS.

Tabela 8.4 – Consumo anual de energia da unidade BB-Diesel

Produção de biodiesel [l]	Consumo de energia por litro [kWh/l]	Preço da energia [€/kWh]	Custo anual com a energia
2407	0,0275	0,11	7,29 €

Como podemos verificar, o custo anual com a energia é insignificante.

8.4. Viabilidade económico-financeira

Para analisar a viabilidade financeira do projeto é necessário ter em conta o custo do investimento, o custo anual com reagentes e energia e o tempo de retorno do investimento durante a sua vida útil.

Considerou-se que esta unidade tem uma vida útil de 15 anos, tendo em conta o equipamento em questão e considerando que qualquer avaria com um componente facilmente é substituída, nomeadamente, as bombas.

Para esta análise económico-financeira considerou-se dois tipos de produto final: biodiesel produzido pela unidade, denominado B100; e biodiesel B30, com mistura de 70 % gasóleo. Também se considerou uma produção adequada ao consumo de OAU do IPS, em comparação com uma produção intensiva aproveitando as capacidades de produção da unidade de 200 litros de biodiesel por dia.

Sabendo que o custo energético é de 0.003 €/l e o custo dos reagentes é de 0.259 €/l (vd Tabela 8.2), resulta um custo de produção de biodiesel:

$$\text{Custo do biodiesel} = 0,262 \text{ €/l}$$

Podemos também comparar com o gasóleo, para determinar a poupança que se obtém por litro. Considerando que o gasóleo tem o custo de 1,35 €/l:

$$\text{Poupança em relação ao diesel [€/l]} = 1,35 - 0,262$$

$$\text{Poupança em relação ao diesel} = 1,09 \text{ €/l}$$

A poupança anual no IPS, considerando a produção da unidade de 2407 litros por ano, será:

$$Poupança\ anual = 2619,52\ €$$

Sabendo a poupança anual, podemos calcular em quanto tempo o investimento da unidade de produção será recuperado. Sabendo pela Tabela 8.1 que o investimento inicial é de 19520,10 €:

$$Retorno\ do\ investimento\ [anos] = \frac{19520,10}{2619,52}$$

$$Retorno\ do\ investimento = 7,5\ anos$$

Ou por outras palavras, se considerarmos que a unidade tem uma vida útil de 15 anos, de acordo com o equipamento que inclui, significa dizer que temos uma poupança durante a vida útil de:

$$Poupança\ durante\ a\ vida\ útil\ [€] = (15 - 7,5) \times 2619,52$$

$$Poupança\ durante\ a\ vida\ útil = 19772,64\ €$$

Também podemos calcular o preço por litro de biodiesel se tivermos em consideração o volume de biodiesel produzido (2407 l/ano), o investimento (19520 €) e a poupança durante a vida útil (15 anos):

$$Custo\ do\ biodiesel\ [€/l] = \frac{19520}{2407 \times 15} + 0,262$$

$$Custo\ do\ biodiesel = 0,802\ €/l$$

Os resultados são interessantes, pelo que se pode constatar pelos cálculos.

Para conhecer como seria o retorno do investimento se a unidade fosse utilizada exaustivamente, utilizou-se a mesma metodologia de cálculo, substituindo apenas a produção de biodiesel do IPS

de 2407 l/ano para 200 l/dia, considerando 22 dias úteis por mês, durante 11 meses do ano. O retorno para este caso é feito em menos de quatro meses.

Também se calculou a produção de mistura B30, para que seja possível a produção de biodiesel cumprindo facilmente a norma europeia, usando OAU como matéria-prima. Para esses cálculos foi utilizada a metodologia anterior mas considerando a proporção biodiesel 30 % e gasóleo 70 %, a um preço de 1,35 €/l. Para a produção com OAU do campus IPS, a mistura B30 tem um retorno em 22 anos, invalidando o investimento por ser superior à vida útil. Porém, se utilizarmos a unidade com lotes de 200 l/dia já é possível ter um retorno em um ano.

Os resultados finais podem ser consultados na seguinte Tabela:

Tabela 8.5 – Análise económico-financeira

Tipo de Biodiesel	B100	B30
Intensidade de Produção	IPS	IPS
Custo energia por litro	0,003 €	0,003 €
Custo reagentes por litro	0,259 €	0,259 €
Preço por litro biodiesel	0,262 €	1,02 €
Poupança por litro	1,09 €	0,33 €
Poupança anual	2.619,52 €	785,85 €
Amortização [anos]	7,5	24,8
Poupança durante vida útil	19.772,64 €	-7.732,28 €
Preço do biodiesel c/investimento	0,802 €	1,564 €
Intensidade de Produção	200 l/dia	200 l/dia
Poupança anual	52.665,25 €	15.799,58 €
Amortização [anos]	0,4	1,2
Poupança durante vida útil	770.458,72 €	217.473,55 €

9. Utilização de fontes renováveis de energia no processo produtivo

Apesar dos custos de produção do biodiesel serem maioritariamente dependentes dos custos dos reagentes, uma parcela é proveniente do consumo de energia, o que não terá impacto no custo do biodiesel produzido por esta unidade mas contribuirá para as emissões de CO₂. Como tal, se utilizarmos fontes renováveis de energia no processo, conseguiremos produzir biodiesel com emissões zero de carbono, o que tornará ainda mais interessante este projeto.

Outra vantagem desta unidade ao ser instalada no campus do IPS será a criação da possibilidade de investigação da produção de biodiesel e fontes renováveis de energia, que trará efeitos pedagógicos positivos nos cursos que são lecionados na Escola Superior de Tecnologia.

9.1. Dimensionamento de painéis solares térmicos

Como vimos anteriormente, uma parte do consumo de energia é proveniente do aquecimento no reator de transesterificação, dado que o mesmo tem que atingir uma temperatura de 55 °C. Esse calor pode ser obtido facilmente se em vez do reator utilizar as resistências de aquecimento, possuir um permutador em forma de serpentina, onde o calor da água que circula interiormente passe para o óleo no reator.

Como o investimento neste equipamento facilmente inviabilizaria a sua instalação, iremos considerar que os painéis solares térmicos já estão instalados no edifício com potência suficiente, considerando apenas para os cálculos de investimento um depósito de acumulação.

Para o dimensionamento foi utilizado o simulador Solterm 5.0b e considerou-se para o cálculo a potência de aquecimento das resistências do reator de 4 kW e o tempo de aquecimento dado pelo fabricante de 55 min ou 0,92 h, o que corresponde em energia a:

$$E [kWh] = 4 \times 0,92$$

$$E = 3,67 \text{ kWh}$$

Sabendo que 1 kW corresponde a 1 kJ/s, podemos afirmar que irá ser necessário 13200 kJ de energia.

A maioria dos sistemas solares térmicos necessita ter acumulação de energia (dado que o Sol nem sempre está disponível para nos dar energia à hora que é necessário). Como tal calculou-se a acumulação necessária tendo em conta a energia e a diferença de temperatura de entrada e saída do permutador em serpentina que teria um $\Delta T = 10 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Como o calor específico da água é de 4,18 kJ/kg $^{\circ}\text{C}$ e vamos ter um $\Delta T = 10 \text{ }^{\circ}\text{C}$, podemos determinar a massa de água necessária para a acumulação de 13200 kJ:

$$\text{Acumulação água [kg]} = \frac{13200}{4,18 \times 10}$$

$$\text{Acumulação água} = 315,8 \text{ kg}$$

Como a água à temperatura média de 55 $^{\circ}\text{C}$ tem uma massa volúmica de 985,7 kg/m³, podemos determinar o volume de água necessário para acumulação:

$$\text{Acumulação água [l]} = \frac{315,8 \times 1000}{985,7}$$

$$\text{Acumulação água} = 320,4 \text{ l}$$

Para o dimensionamento podemos então considerar um depósito de 500 litros de água e um ΔT de 10 $^{\circ}\text{C}$, com entrada de água a rondar os 60 $^{\circ}\text{C}$ no permutador.

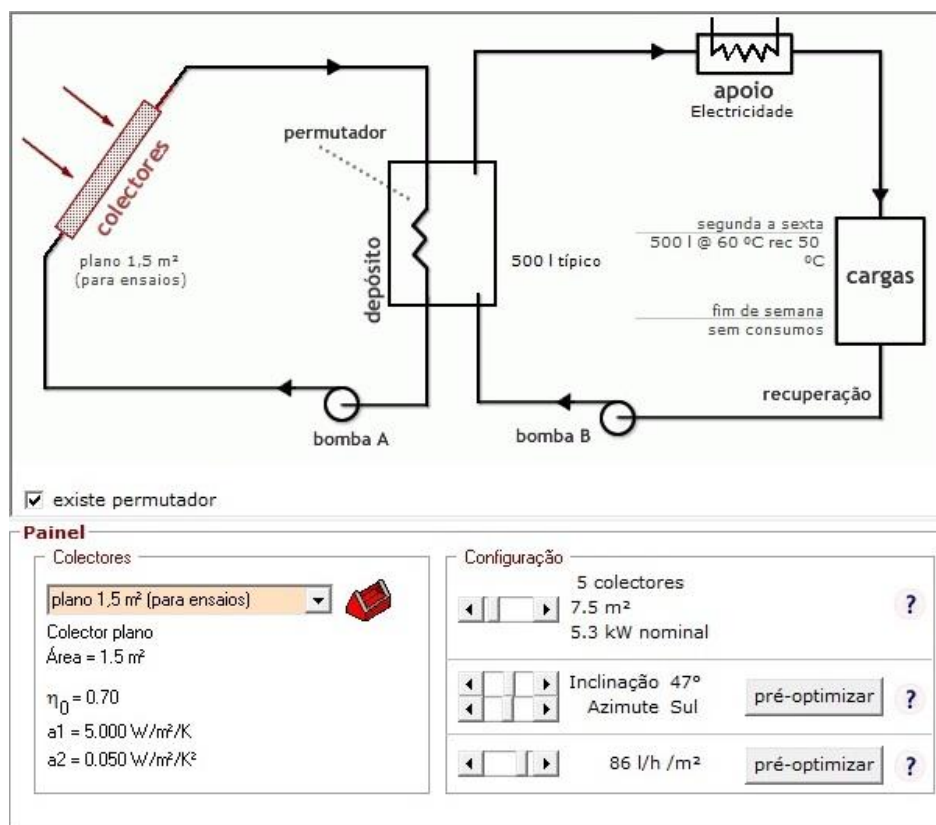


Fig. 9.1 – Simulação de painéis solares térmicos no Solterm 5.0b

Com o simulador Solterm 5.0b obteve-se uma recuperação energética com energia fornecida de 821 kWh durante um ano, por meio da instalação de painéis solares térmicos com uma potência de 5.3 kW. Foram efetuadas várias simulações em diferentes inclinações e o resultado foi semelhante, não influenciando o resultado final.

Sendo as necessidades da energia útil de aquecimento no reator de 887 kWh anuais, tendo em conta os 3,67 kWh diários durante os 22 dias úteis em 11 meses, será ainda necessário um apoio de energia das resistências de 66 kWh. Os dados da simulação podem ser consultados no Anexo VI – Simulação dos painéis solares térmicos.

9.2. Recuperação energética através de bomba de calor geotérmica

As bombas de calor são equipamentos que utilizam uma fonte de energia natural para produção de aquecimento ou arrefecimento. O ciclo transfere energia de uma fonte quente para uma fonte fria. O circuito é composto por quatro componentes básicas, um compressor, um condensador, uma válvula de expansão e um evaporador.

O funcionamento destas bombas é o seguinte:

- A fonte de calor ao entrar no evaporador transfere energia para o fluido frigorígeno e este evapora (no caso das bombas de calor geotérmicas a fonte de calor é o solo, cuja energia é transportada deste até à bomba de calor por um circuito fechado de água).
- O vapor entra no compressor, é comprimido, aumenta a pressão e a temperatura
- O vapor sobreaquecido entra no condensador onde é condensado a altas temperaturas transferindo calor para o circuito de aquecimento do edifício ou de preparação de águas quentes sanitárias).
- O líquido a alta pressão entra na válvula de expansão, que reduz a pressão ao ponto inicial.

A eficiência deste ciclo é denominada de coeficiente de desempenho (COP) e consiste no quociente da quantidade de calor transferido pela bomba de calor, pelo consumo energético do compressor. Em caso da bomba trabalhar em modo de arrefecimento, o coeficiente de desempenho terá um valor ligeiramente inferior e se denominará por EER.

Existem três tipos de fontes de calor que podem ser utilizadas pela bomba – ar, solo e água.

No caso das bombas de calor geotérmicas a fonte de calor é o solo, cuja energia é transportada deste até à bomba de calor por um circuito fechado ou aberto de água através de tubos enterrados a profundidades diferentes para extrair o calor..

São conhecidos dois tipos de sistemas neste tipo de bomba:

- Fechado: Permutadores de calor estão localizados no solo e o fluido de aquecimento circula nele transportando calor do solo para a bomba. Neste caso a captação pode ser realizada de forma vertical a uma profundidade de cerca de 50 cm ou até cerca de 150 m ou de forma horizontal normalmente a profundidades entre 1,2 m e 1,5 m.
- Aberto: As águas subterrâneas são utilizadas como fluido de transporte de calor que transporta diretamente a energia para a bomba de calor. A captação pode ser realizada a uma profundidade aproximada de 50 m.

A capacidade dos permutadores verticais absorver calor deriva do seu comprimento e de fatores geológicos do solo, sendo eles:

- Condutividade térmica do solo e resistência térmica do furo;
- Fluxo de água de aquíferos
- Duração da extração térmica em função das horas de funcionamento
- Diâmetro e geologia do furo [18]

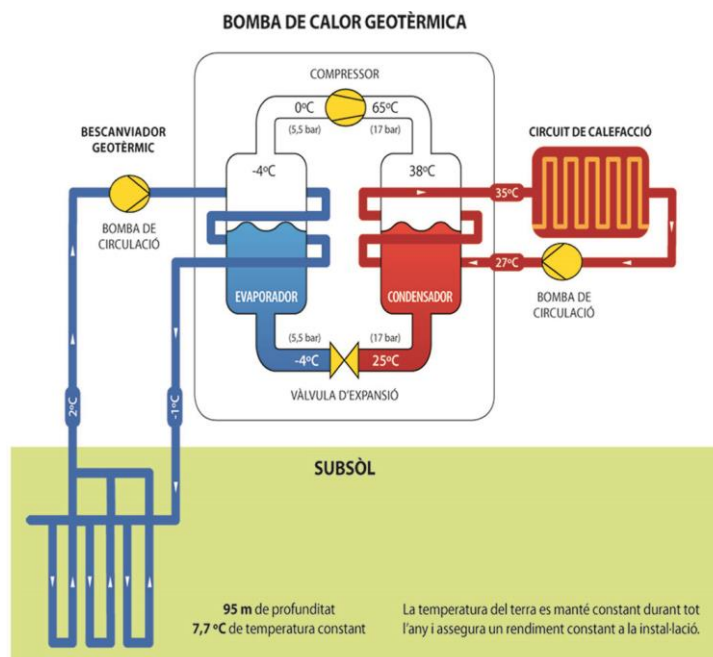


Fig 9.2 – Exemplo de funcionamento de uma bomba de calor geotérmica [19]

No caso do particular do IPS, foi instalado no edifício da EST durante o desenvolvimento do Projeto Europeu de I&D GROUNDHIT, uma bomba de calor geotérmica composta por duas unidades com uma potência total de 30 kW em modo aquecimento e 24 kW em modo arrefecimento. Este sistema é ainda composto por 5 furos onde estão instalados permutadores com uma profundidade de 80 m.

Esta bomba de calor geotérmica normalmente funciona em modo arrefecimento nos meses de Junho, Julho e Setembro, estando desligada em Agosto. Durante os restantes meses do ano a bomba funciona em modo aquecimento.

Para a utilização de energia geotérmica considerou-se as condições Eurovent para a obtenção do valor da eficácia energética sazonal para equipamentos de arrefecimento. Tendo em conta que as bombas de calor geotérmicas têm uma potência total de 30 kW, podemos então calcular a potência média da bomba de calor:

Tabela 9.1 – Cálculo da potência média segundo condições Eurovent

Carga	Tempo de operação	Potência x Carga [kW]	Potência x Carga x Tempo de operação [kW]
1	3 %	30	0,9
0,75	33 %	22,5	7,425
0,5	41 %	15	6,15
0,25	23 %	7,5	1,725
Média ponderada			16,2

Podemos verificar que a bomba de calor tem uma potência média disponível de 16,2 kW, o que significa que a potência térmica necessária para o reator de transesterificação de 4 kW (vd subcapítulo 9.1) pode ser facilmente cedida pela bomba de calor geotérmica nos meses de aquecimento.

Nos meses de arrefecimento, a energia para aquecimento do reator de transesterificação é proveniente do calor de rejeição da bomba de calor geotérmica, logo é gratuita.

Nos meses de aquecimento, a energia aproveitada pelo reator é parte da energia excedente utilizada no aquecimento do edifício, como tal tem um consumo elétrico que será 1/5 da potência aproveitada para o reator, considerando que a bomba tem um coeficiente de performance COP 5 em modo aquecimento. Como o consumo do reator de transesterificação é de 3,67 kWh por lote, significa que o consumo elétrico do aquecimento do reator é de 0,734 kWh por lote nos meses de aquecimento.

Se utilizarmos um sistema integrado de aquecimento com painéis solares térmicos e geotermia, podemos ter um consumo de energia ainda mais reduzido. De acordo com o subcapítulo 9.1 e o Anexo VI – Simulação dos painéis solares térmicos, podemos determinar a energia de apoio geotérmica necessária neste sistema, considerando a bomba com COP 5:

Tabela 9.2 – Cálculo do consumo elétrico da bomba calor geotérmica com painéis solares térmicos

Mês	Energia útil [kWh]	Consumo eléctrico [kWh]
Janeiro	26	5,2
Fevereiro	18	3,6
Março	0	0
Abril	7	1,4
Maio	3	0,6
Junho	0	0
Julho	0	0
Agosto	0	0
Setembro	0	0
Outubro	0	0
Novembro	6	1,2
Dezembro	8	1,6
	67	13,4

Com um sistema integrado, podemos então reduzir o consumo eléctrico associado ao aquecimento passando de 66 kWh (vd subcapítulo 9.1) para 13,4 kWh.

9.3. Dimensionamento dos painéis solares fotovoltaicos

Como a parte restante do consumo de energia da unidade é proveniente do trabalho das bombas hidráulicas e do quadro elétrico, podemos beneficiar na recuperação energética através da energia obtida por painéis solares fotovoltaicos. Para tal foi utilizado novamente o simulador Solterm 5.0b para o dimensionamento.

Como o consumo elétrico da unidade é de 0,0275 kWh/l (vd Tabela 8.4), significa que o consumo de um lote de biodiesel de 200 l é de 5,5 kWh.

Sabendo que o consumo elétrico no aquecimento é de 3,67 kWh, podemos considerar uma produção de energia elétrica por meio de painéis fotovoltaicos da energia necessária restante de 1,8 kWh. Significa que anualmente as necessidades de energia elétrica, se considerarmos 22 dias úteis e 11 meses do ano, serão de 446 kWh.

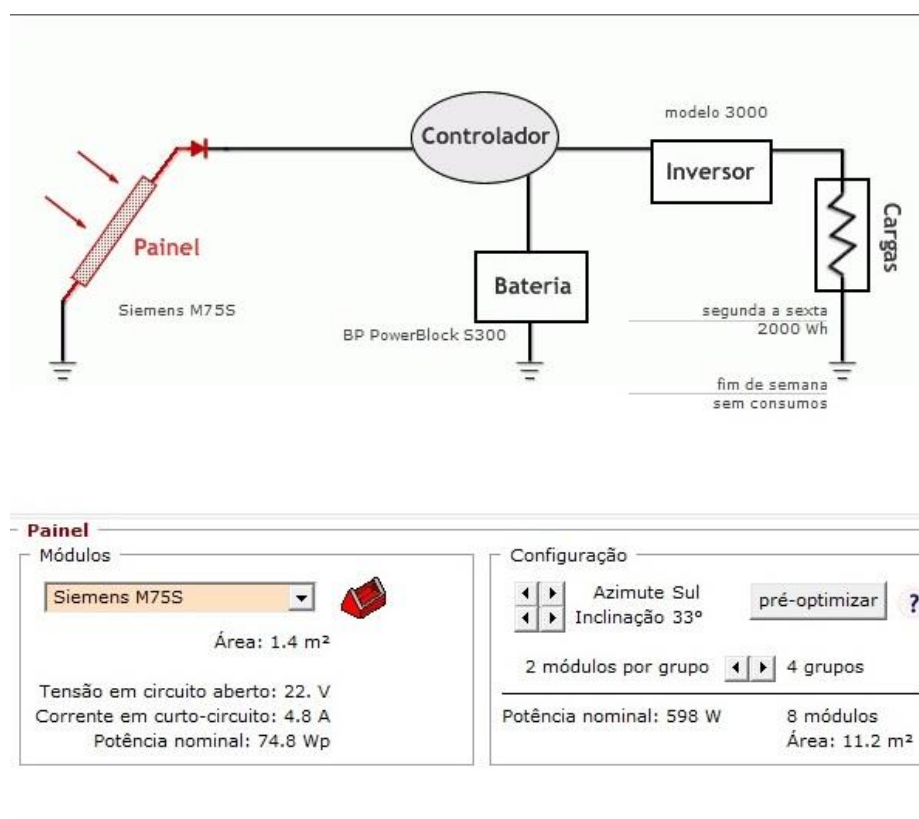


Fig 9.3 – Simulação de painéis fotovoltaicos no Solterm 5.0b

Por meio de uma simulação no Solterm 5.0b, obteve-se a potência nominal dos painéis solares de 0,6 kW e uma acumulação necessária em baterias de 590 Ah. A energia fornecida anualmente pelo sistema é de 379 kWh.

Assim, será necessário uma energia de apoio da rede de 67 kWh, sendo a diferença entre as necessidades energéticas e a energia produzida pelos painéis fotovoltaicos.

De notar que na simulação efetuada pelo Solterm 5.0b não foram considerados os valores do mês de agosto para os cálculos dos consumos anuais.

Considerando um sistema integrado composto por painéis solares térmicos e bomba de calor geotérmica para aquecimento do reator, com painéis solares fotovoltaicos para cobrir as necessidades de energia elétrica da unidade de produção, podemos reduzir substancialmente o consumo energético.

Todos os dados da simulação podem ser consultados no Anexo VII – Simulação de painéis solares fotovoltaicos.

Por limitações de “software”, nas simulações efetuadas considerou-se uma produção diária de 200 l por lote, durante 22 dias por mês e 11 meses por ano para obter o consumo de energia por litro:

Tabela 9.3 – Recuperação energética

Paineis solares térmicos	
Potência das resistências do reator [kW]	4
Tempo aquecimento [h]	0,92
Energia [kWh]	3,67
ΔT [°C]	10
Acumulação [l]	320,4
Depósito [l]	500
Potência solar [kW]	5,3
Área necessária dos painéis [m ²]	7,5
Energia fornecida [kWh]	821
Energia útil [kWh]	887
Energia de apoio (bomba de calor) [kWh]	66
Bomba de calor geotérmica	
Potência média da bomba (Eurovent) [kW]	16,2
COP	5
Consumo de energia anual em aquecimento [kWh]	13,4
Consumo de energia anual em arrefecimento [kWh]	0
Consumo de energia anual [kWh]	13,4

Tabela 9.3 – Recuperação energética (cont.)

Paineis solares fotovoltaicos	
Consumo energia p/ lote [kWh]	5,5
Consumo s/ aquecimento [kWh]	1,8
Potência nominal [kW]	0,6
Baterias [Ah]	590
Área necessária dos painéis [m ²]	11,2
Energia fornecida anualmente [kWh]	379
Energia útil anual [kWh]	446
Energia de apoio anual [kWh]	67
Consumo de energia total anual [kWh]	80
Consumo energia anual [kWh/l]	0,0017

O investimento em painéis solares térmicos e fotovoltaicos não é rentável como referimos anteriormente, mas podemos aproveitar o excedente da capacidade para o uso das necessidades energéticas da unidade de produção de biodiesel.

O mesmo se passa com a bomba de calor geotérmica existente no edifício, em que será possível aproveitar o calor rejeitado durante a época que arrefecimento, sendo portanto gratuito. No caso da época de aquecimento já teremos um consumo de energia, mas será inferior ao consumo das resistências elétricas do reator de transesterificação, sendo pois rentável.

Para integração deste sistema será ainda necessário adquirir um permutador e válvula de três vias para levar a água para o reator, obtendo energia térmica dos painéis solares térmicos, tendo como energia de apoio a bomba de calor geotérmica.

9.4. Análise ambiental

A combustão com produtos derivados de fontes de energia fósseis implica obrigatoriamente emissões de CO₂ para a atmosfera. No caso da utilização de biodiesel na combustão, como a matéria-prima são óleos alimentares usados, de origem vegetal, o carbono emitido para a atmosfera é considerado como “carbono neutro”, por já encontrar no ciclo biológico.

Assim, no biodiesel apenas se consideram como emissões responsáveis pelos gases do efeito de estufa, as emissões provenientes do consumo de energia da unidade de produção e as provenientes do transporte associado à produção de biodiesel.

9.4.1. Emissões de CO₂ provenientes da produção

Para determinar as emissões de CO₂ provenientes da produção, é necessário conhecer o poder calorífico do biodiesel; neste caso consideraremos o valor de 37000 kJ/kg, de acordo com o Artigo 8º do Decreto-Lei n.º 141/2010 de 31 de Dezembro. Sabendo que a massa específica do biodiesel é 0,876 kg/l, podemos determinar o poder calorífico por litro em kWh:

$$PCI \text{ biodiesel } [kWh/l] = \frac{37000}{3600} \times 0,876$$

$$PCI \text{ biodiesel } = 9,00 \text{ kWh/l}$$

Sabendo que o fator de conversão de eletricidade em Portugal é de 2,5 kWhep/kWh, de acordo com o Despacho n.º 15793-D/2013, Diário da República 2ª série, nº 234, de 3 de dezembro, o que significa que por cada kWh de energia elétrica consumiu-se 2,5 kWh de energia primária (petróleo); sabendo também que por cada litro de biodiesel produzido se consome 0,0017 kWh de energia elétrica graças à produção de energia por meio de painéis solares térmicos, energia geotérmica e painéis solares fotovoltaicos (vd Tabela 9.3), é possível determinar a energia obtida na combustão de biodiesel por cada kWh de energia primária:

$$Factor \text{ de conversão } [kWh/kWhep] = \frac{\left(\frac{9,00}{0,0017}\right)}{2,5}$$

$$\text{Factor de conversão} = 2181 \text{ kWh/kWhep}$$

De notar que para o gasóleo, o fator de conversão de energia é 1 kWh/kWep, o que torna o biodiesel produzido por esta unidade muito vantajoso.

Na determinação das emissões de CO₂ para o consumo de energia, o fator de conversão para a eletricidade em Portugal é de 0,144 kgCO₂/kWhep, de acordo com o Despacho n.º 15793-D/2013. Assim podemos determinar as emissões de CO₂ para o biodiesel produzido nesta unidade:

$$\text{Emissões de carbono [kgCO}_2\text{/kWh]} = \frac{0,144}{2181}$$

$$\text{Emissões de carbono} = 0,000066 \text{ kgCO}_2\text{/kWh}$$

$$\text{Emissões de carbono [gCO}_2\text{/MJ]} = \frac{0,000066}{3600} \times 10^6$$

$$\text{Emissões de carbono} = 0,018 \text{ gCO}_2\text{/MJ}$$

Pela mesma metodologia de cálculo anterior mas não usando fontes de energia renováveis, como o consumo de energia é de 0,0275 kWh/l, vamos ter emissões de CO₂ muito mais elevadas, obtendo o valor de 0,31 gCO₂/MJ.

Como comparação, se o combustível de queima for gasóleo, obteríamos emissões na ordem dos 74 gCO₂/MJ, pela mesma metodologia de cálculo.

9.4.2. Emissões de CO₂ provenientes do transporte

Associado ao transporte de matéria-prima para a produção de biodiesel, neste caso de OAU, também existem emissões de CO₂. Estas emissões podem ser reduzidas se todo o transporte associado for efetuado com biodiesel produzido pela unidade de produção.

No caso do IPS não haverá necessidade de transporte de matéria-prima, o que significa que o biodiesel produzido pela unidade não terá emissões de carbono associadas ao transporte, o

mesmo não se passa com as unidades de produção de biodiesel típicas, em que existe a necessidade de ir recolher a matéria-prima.

Para calcular as emissões associadas ao transporte, considerou-se a área de recolha de uma empresa considerada típica na produção de biodiesel, com uma distância de recolha de 50 km e um volume de recolha de 1000 litros. Para determinar o consumo do veículo típico, considerou-se uma carrinha grande, com um consumo típico de gasóleo de 7,8 litros/100 km.

Como o PCI do biodiesel é inferior ao do gasóleo, o consumo terá de ser superior. Então terá de ser calculado proporcionalmente o consumo do veículo a biodiesel:

$$\text{Consumo do veículo [l/100km]} = \frac{43400}{37000} \times 7,8$$

$$\text{Consumo do veículo} = 9,1 \text{ l/100 km}$$

Considerando também pelos cálculos no subcapítulo anterior que o biodiesel produzido na unidade tem um PCI de 9,00 kWh/l e as emissões são da ordem de 0,000066 kgCO₂/kWh de biodiesel, podemos calcular as emissões do veículo de recolha:

$$\text{Emissões do veículo de recolha [gCO}_2\text{/km]} = \frac{9,00 \times 9,1 \times 0,000066 \times 1000}{100}$$

$$\text{Emissões do veículo de recolha} = 0,054 \text{ gCO}_2\text{/km}$$

Tendo em conta a distância de recolha de 50 km para um volume de 1000 litros, podemos calcular as emissões associadas ao transporte por cada litro de biodiesel produzido:

$$\text{Emissões de carbono [gCO}_2\text{/l]} = \frac{0,054 \times 100}{1000}$$

$$\text{Emissões de carbono} = 0,005 \text{ gCO}_2\text{/l}$$

Tendo em conta que o PCI do biodiesel é igual a 9,00 kWh/l, podemos calcular as emissões em gramas por megajoule:

$$\text{Emissões de carbono [gCO}_2\text{/MJ]} = \frac{0,005 \times 1000}{9,00 \times 3600}$$

$$\text{Emissões de carbono} = 0,00017 \text{ gCO}_2/\text{MJ}$$

Pela mesma metodologia foram calculadas as emissões associadas ao transporte da matéria-prima mas tendo em conta que a unidade não utiliza fontes de energia renovável e que no transporte se usa biodiesel, obtendo o valor de emissões de carbono no transporte em 0,0028 gCO₂/MJ.

No caso de se utilizar gasóleo no transporte, as emissões de carbono associadas são 0,63 gCO₂/MJ.

9.4.3. Emissões de CO₂ globais

Para determinar as emissões de carbono do biodiesel produzido na unidade, consideraram-se três opções possíveis:

- Consumo de energia elétrica da rede pública e transporte a gasóleo,
- Consumo de energia elétrica da rede pública e transporte a biodiesel,
- Utilização de fontes renováveis como fonte de energia e transporte a biodiesel.

Os cálculos foram todos efetuados de acordo com os subcapítulos anteriores, apresentando-se na Tabela 9.4 as emissões de carbono associadas às opções consideradas.

Tabela 9.4 – Emissões de carbono

Opção	Produção [gCO ₂ /MJ]	Transporte [gCO ₂ /MJ]	Total [gCO ₂ /MJ]
Consumo de energia elétrica da rede pública e transporte a gasóleo	0,31	0,63	0,94
Consumo de energia elétrica da rede pública e transporte a biodiesel	0,31	0,0028	0,31
Utilização de FER e transporte a biodiesel	0,018	0,00017	0,019

Verifica-se que na produção com utilização de fontes renováveis de energia e transporte a biodiesel, é possível ter emissões próximas de zero (0,019 gCO₂/MJ).

10. Discussão e conclusões

Com o estudo realizado podemos tirar várias conclusões em relação à produção de biodiesel utilizando óleos alimentares usados.

A matéria-prima como OAU tem a grande vantagem de ser praticamente gratuita na sua obtenção, porque é um resíduo excedente das frituras das cozinhas de restauração, bastando para a sua obtenção acordar com os estabelecimentos uma recolha mensal (mediante a oferta de uma pequena compensação, ex. produtos de limpeza ou o serviço de limpeza de filtros dos exaustores). As principais desvantagens são existirem poucos pontos de recolha com quantidade suficiente para uma produção considerável e a severa utilização dos OAU durante as frituras, que acarreta a sua degradação. Com matéria-prima de pouca qualidade, também se irá obter um produto final com pouca qualidade. Verificou-se com o inquérito que por norma os óleos são mudados semanalmente independentemente do número de frituras a que o mesmo foi sujeito, o que pode diminuir a qualidade dos OAU. Ao mesmo tempo verificou-se que a qualidade é controlada pela maioria dos estabelecimentos, o que possibilita que os óleos sejam trocados mais frequentemente se a qualidade diminui.

No que respeita à produção de biodiesel com OAU obtidos no campus do IPS, de acordo com os ensaios laboratoriais efetuados, os OAU são de qualidade expectável. Verificou-se que será essencial uma pré-filtração (para eliminar os resíduos sólidos das frituras); assim como um pré-aquecimento do OAU e medidas de sensibilização dos estabelecimentos de restauração, no sentido de evitar a mistura do óleo com água e assim reduzir o teor de humidade deste.

Na transesterificação, verificou-se que após uma hora, a reação é realizada com a obtenção de biodiesel com um rendimento de 87 %. Verificou-se novamente um teor de impurezas e um teor de humidade elevado, o que indica a necessidade de filtração e remoção da água no produto final.

No que respeita à unidade de produção escolhida com capacidade para produção de 200 litros de biodiesel por dia, o investimento inicial é 19520 €, tendo um retorno em sete anos e seis meses

se utilizarmos os OAU recolhidos no campus do IPS, o que torna o investimento viável. Se a unidade for utilizada na capacidade máxima, já é possível o retorno em cinco meses.

Um dos problemas de usar OAU como matéria-prima é o controlo da qualidade do produto final, dado que por vezes ocorrem grandes variações de qualidade no produto final, em função da qualidade da matéria-prima. Uma solução para resolver este problema será a utilização de uma mistura de biodiesel com gasóleo, com o objetivo de manter a qualidade do biodiesel de acordo com a norma. Como tal, também se considerou uma mistura de biodiesel B30 para o estudo da viabilidade, tendo-se obtido um retorno do investimento num ano, com uma produção de 200 litros por dia e um retorno menos interessante de 20 anos se tiver uma produção adequada aos consumos do IPS.

Mas se produzirmos biodiesel puro (biodiesel B100) nesta unidade, adequada à recolha de OAU no IPS, teremos um retorno do investimento em sete anos, o que torna este projeto muito interessante tendo em vista os benefícios que poderá trazer à instituição. Se considerarmos uma produção intensiva de 200 litros por dia de biodiesel o retorno será efetuado em apenas cinco meses.

Em relação ao custo da produção de biodiesel, está maioritariamente dependente dos custos dos reagentes, o metanol e o hidróxido de sódio, que correspondem a 98,8 % do custo total, ficando o restante para a energia. O custo de produção de biodiesel com OAU obtidos no campus do IPS será de 0,262 €/l.

No que respeita às emissões de carbono, o biodiesel produzido com esta unidade origina emissões de 0,31 gCO₂/MJ, o que é muito positivo se tivermos em conta as emissões de carbono do gasóleo, a rondar os 74 gCO₂/MJ. Isto deve-se ao facto da matéria-prima utilizada serem OAU, considerando-se as suas emissões como carbono neutro.

Considerou-se neste estudo a utilização de fontes renováveis no processo produtivo, considerando que a instalação já estava incluída no edifício, composta por painéis solares fotovoltaicos e painéis solares térmicos. Com este equipamento não se pretende reduzir os custos de produção, mas sim conseguir reduzir as emissões de CO₂ na produção do biodiesel como combustível. O resultado obtido foi a diminuição das emissões de carbono para praticamente

zero (0,019 gCO₂/MJ), se utilizarmos fontes de energia renováveis e o transporte com biodiesel produzido na unidade.

Estes resultados confirmam que o projeto é viável técnica e financeiramente, especialmente se considerarmos uma produção intensiva. Mas também muito interessante se utilizarmos fontes de energia renováveis onde iremos obter benefícios ambientais significativos, com emissões de carbono próximas de zero.

11. Referências bibliográficas

- [1] Vien a Mi Mundo, em <http://www.venamimundo.com/GrandesPersonajes/Diesel/Diesel-08.jpg>
- [2] Info Escola- Navegando e aprendendo, em <http://www.infoescola.com/wp-content/uploads/2011/05/reacao-transesterificacao1.jpg>
- [3] Fontes Alternativas de Biodiesel, em <http://fontesaltercombustivel.blogspot.pt/2010/10/biodiesel.html>
- [4] BISPO, Luís Henrique de Oliveira. (2011) Análise composicional, poder calorífico superior e metodologia de cálculo de royalties do gás natural produzido no campo de rio Urucu no Amazonas. Dissertação de mestrado, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- [5] MELO, Susana Margarida Coelho Lima. (2011) Análise Multivariada no diagnóstico da Produção de Biodiesel. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, Universidade de Coimbra.
- [6] PARENTE, Expedito de Sá. (2003) Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado. Tecbio, Fortaleza, CE.
- [7] FERREIRA, Leandro Leonardo. (2011) Flexibilidade na utilização de Diesel ou biodiesel, uma abordagem utilizando a teoria de opções reais. Dissertação de Mestrado, EPGE, Fundação Getúlio Vargas.
- [8] MOREIRA, Ana Luísa de Vasconcelos. (2009) Produção de biodiesel a partir de gordura de frango. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Universidade do Porto.
- [9] Portal do Licenciamento, em: <http://www.portaldolicenciamento.com/gestao-de-residuos/reciclagem-de-oleos-de-cozinha.html>

[10] BARROS, Ana Mafalda Figueiredo de. (2012) Estudo da aditivção do biodiesel. Dissertação de Mestrado, Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa.

[11] BiodieselBr.com, O maior portal do Biodiesel, em:

<http://www.biodieselbr.com/biodiesel/processo-producao/biodiesel-processo-producao.htm>

[12] OLIVEIRA, Bill Jorge Costa Sónia Maria Marques de. (2012) Produção de Biodiesel. Instituto de Tecnologia do Paraná.

[13] CARRAPATO, Rita Mafalda Guerreiro. (2010) Produção de biodiesel a partir de óleos alimentares usados por via alcalina: o caso de estudo da FCT-UNL. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Ciências de Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.

[14] SOARES, Nuno Manuel Vicente Esteves. (2010) Valorização dos Óleos Alimentares Usados para produção e utilização de biodiesel à escala municipal, Estudo de caso – Concelho de Mafra, Análise energética, ambiental e económica da utilização de biodiesel vs. gasóleo na frota municipal.

[15] SENGO, Inês de Castro e. (2008) Produção de biodiesel a partir de óleo de sementes de cardo. Dissertação de Mestrado, Instituto Superior de Agronomia, Universidade Técnica de Lisboa.

[16] BB-Diesel, Biodiesel solutions, em: <http://www.bb-diesel.com/>

[17] Solterm - Análise de desempenho de sistemas solares, em:

<http://www.lneg.pt/iedt/projectos/370/paginas/31>

[18] GINJEIRA, Ana Sara Gonçalves. (2010) Simulação e análise custo - benefício de sistemas energéticos para uma habitação unifamiliar em clima Português, com foco em sistemas Geotérmicos. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa.


[19] La Energía de Geotermia, em: <https://infovalldenuriacas.wordpress.com/2013/02/09/la-energia-de-geotermia/>

Anexo I - Inquérito aos estabelecimentos no *campus* do IPS

	Snack-bar Rosa do Campo	Refeitório ESE – Gest Rest	Refeitório e bar EST – Gestal
1 Qual é a quantidade mensal típica consumida de óleos alimentares?	30l	Recusou responder.	112l
2 Qual é a quantidade mensal típica enviada para a reciclagem?	Não sabe	Recusou responder.	30 kg
3 Com que frequência é efectuada a recolha de óleos?	Dois em dois meses, depende	Recusou responder.	Mensal
4 Com que frequência se muda o óleo alimentar usado por um novo?	Semanalmente	Recusou responder.	Semanalmente
5 Aproximadamente quantas refeições diárias se fazem no estabelecimento?	Não sabe. Diz que é impossível saber	Recusou responder.	Batata frita - 300 refeições/dia, Peixe - 30 refeições/dia
6 Podem ocorrer misturas de vários produtos alimentares (ex. água)?	Não	Recusou responder.	Não
7 Qual é a empresa que efectua a recolha?	Bioeste	Recusou responder.	Multirecolha
8 Quais são as condições contratuais (custos envolvidos)?	Oferta levavia ou outros produtos de limpeza.	Recusou responder.	Sede Carnaxide
9 Existem registos/histórico das quantidades recolhidas?	Não, deita os recibos no lixo	Recusou responder.	Sede Carnaxide. Só tinham um registo de recolha.
10 Quais são as variações sazonais na utilização dos óleos (ex: época aulal)	Não sabe	Recusou responder.	Redução para 1/5 das refeições diárias
Comentários	Nota-se que apesar de enviarem o óleos para a reciclagem, não há controlo nem registos, são enviados para o lixo. A proprietária não contabiliza o nº de refeições diárias no estabelecimento, nem as consegue estimar.	Recusou-se a responder por ser informação confidencial. Caso necessário, terá de se contactar a empresa.	Este refeitório efectua o controlo da qualidade do óleo. Parte da informação encontra-se na sede da empresa em Carnaxide, como as condições contratuais.

	Bar ESCE – Gest Rest	Restaurante Moreiras e Agostinho, Lda
1 Qual é a quantidade mensal típica consumida de óleos alimentares?	45l	40l
2 Qual é a quantidade mensal típica enviada para a reciclagem?	Não enviavam, começaram no dia do inquérito	60 kg
3 Com que frequência é efectuada a recolha de óleos?	Será esporádica, quando o depósito estiver cheio	Mensal
4 Com que frequência se muda o óleo alimentar usado por um novo?	Semanalmente	Semanalmente
5 Aproximadamente quantas refeições diárias se fazem no estabelecimento?	Aprox. 30 refeições	Aprox. 25 refeições
6 Podem ocorrer misturas de vários produtos alimentares (ex. água)?	Não	Não
7 Qual é a empresa que efectua a recolha?	Biogenoa	Biogenoa
8 Quais são as condições contratuais (custos envolvidos)?	Não sabe	Oferta de filtros
9 Existem registos/histórico das quantidades recolhidas?	Não sabe	Sim
10 Quais são as variações sazonais na utilização dos óleos (ex: época aulal)	Redução para 1/3 das refeições	Agosto estão fechados. Em Julho 10 refeições por dia.
Comentários	Notou-se alguma apreensão com o inquérito e a responsável indicou que não se fazia reciclagem de óleos, mas que iniciaram no próprio dia e até já contactaram uma empresa de recolha.	Este estabelecimento tem todos os registos do óleo enviado para a reciclagem e a qualidade do óleo é bem controlado.

Anexo II – Ficha técnica da unidade BB-Diesel

 BB-DIESEL BIODIESEL SOLUTIONS www.bb-diesel.com email: info@bb-diesel.com	Serviços: Equipamento de biodiesel Engenharia Formação Arrendamento de unidades Optimização de produção	Morada: BB-DIESEL Casa do Adro, Avila 4860-022 ALVITE CBC - Portugal Tel +351 912 641 766
	BB200-CSRNA	

Unidade de produção de biodiesel BB200-CSRNA

O biodiesel é um metil-éster que resulta de uma reacção entre um álcool (geralmente o metanol) e óleos vegetais ou gorduras animais em ambiente alcalino. Para que a reacção seja total é necessário adição de temperatura e agitação forte.

O sistema de produção de biodiesel BB200-CSRNA é uma unidade de produção de biodiesel de alta performance, 'chave na mão', que se liga aos depósitos de reagentes e ao depósito de armazenamento de biodiesel. Esta unidade completa faz o processamento total de 200 Litros de biodiesel pronto a ser utilizado, ou seja, faz a preparação do metóxido, a admissão do óleo, o aquecimento do óleo, a reacção de transesterificação, a separação da glicerina e a neutralização do biodiesel.

Porque o metóxido é um reagente perigoso, o sistema BB200-CSRNA possui um reactor de metóxido que funciona de forma hermética, onde foram levados em conta todos os standards de segurança associados a este tipo de produto. A preparação do metóxido é efectuada em sistema semi-automático, embora completamente estanque a fim de se evitar fugas de metanol e garantir total segurança de operação.

Os processos de admissão de óleo, aquecimento, reacção de transesterificação e decantação de glicerina são efectuados de forma completamente automática, comandados por um PLC industrial.

A lavagem do biodiesel é efectuada por resinas de permuta iónica, retirando os contaminantes do biodiesel por adsorção. Após o escoamento da glicerina faz-se seguir o biodiesel para a coluna de resinas, onde circulará a um fluxo constante de 120 Litros por hora, até se esgotar o biodiesel dentro do reactor de transesterificação. No final desta operação, o biodiesel está pronto a ser utilizado, ou armazenado.

O reactor BB200-CSRNA possui aquecimento eléctrico (4KW), possui um sistema de mistura avançada e vem equipado com um filtro industrial de cartucho de 1 micron. Possui controlo de processo por PLC e sistema automático de controlo de temperatura. Todos os componentes são standard para que possam ser facilmente substituídos em caso de avaria. A construção é efectuada segundo os standards, CE para segurança industrial e ambiental. O sistema de aquecimento encontra-se inferior ao reactor e só é accionado pelo PLC após a entrada do óleo e antes da entrada do metóxido, garantindo total segurança de operação. O sistema avançado de mistura de metóxido e as válvulas de controlo remoto de entrada de metóxido são de acção pneumática, a fim de eliminar qualquer risco de explosão.

Características de funcionamento da unidade de produção de biodiesel BB200-CRANA:

- Admissão semi-automática de óleo;
- Aquecimento automático de óleo;
- Admissão automática de metóxido;
- Transesterificação automática;
- Decantação da glicerina semi-automática;
- Lavagem automática de biodiesel por resinas de permuta iónica;
- Temporização de funcionamento;
- Sistema sincronizado controlado por PLC central;
- Informações 'step by step' fornecidas pelo PLC;





BB-DIESEL
BIODIESEL SOLUTIONS

www.bb-diesel.com email: info@bb-diesel.com

Serviços:
Equipamento de biodiesel
Engenharia
Formação
Arranque de unidades
Optimização de produção

Morada:
BB-DIESEL
Casa do Adro, Alvilha
4860-022 ALVITE CBC - Portugal
Tel +351 912 641 766

BB200-CSRNA

- Possibilidade de colocação de quadro de controlo em sala à parte (fora da zona 'ex-proof');
- Todos os equipamentos associados à preparação do metóxido com funcionamento pneumático;
- Certificação CE de todos os equipamentos;
- Sistemas de segurança electrónicos e mecânicos de prevenção de falhas de pressão, enchimento e aquecimento;
- Processo de produção por cargas, permitindo alterações de concentração de metóxido em função do tipo e qualidade da matéria-prima utilizada;
- Constituintes normalizados para fácil substituição em caso de avaria.

Tabela de produtos:

BB200-CSRNA - Produtos	
Biodiesel	200 Litros
Glicerina	46 Litros

Tabela de matérias consumidas:

BB200-CSRNA – Matérias consumidas (valores por ciclo de 200L de biodiesel)	
Óleo	200 Litros
Metanol	46 Litros
NaOH	700g a 1300g (dependente da titulação)
Resinas de permuta iónica	0,2 Kg
Ar (bomba)	9 m³

Energia:

BB200-CSRNA – energia	Valores por 200L de biodiesel produzido
Energia eléctrica	
Admissão de óleo	75W
Aquecimento do óleo	4650W (resistências + bomba de circulação)
Reacção	1100W
Sistema de comando e electroválvulas	105W
Lavagem do biodiesel	1500W
Consumo eléctrico total	7430W
Potência eléctrica requerida	6KW - trifásico



BB-DIESEL
BIODIESEL SOLUTIONS

www.bb-diesel.com email: info@bb-diesel.com

Serviços:
Equipamento de biodiesel
Engenharia
Formação
Arranque de unidades
Optimização de produção

Morada:
BB-DIESEL
Casa do Adro, Avila
4860-022 ALVITE CBC - Portugal
Tel: +351 912 641 766

BB200-CSRNA

Tabela de eficiências:

BB200-CSRNA - Eficiências	
Biodiesel por carga	200 Litros
Tempo de aquecimento do óleo (20°C – 60°C)	55 minutos
Tempo de reacção	60 minutos
Tempo de enchimento	5 minutos
Tempo de decantação	5,0 horas
Tempo de lavagem	120 minutos
Tempo total	9,0 horas

Tabela de mão-de-obra necessária:

BB200-CSRNA – mão-de-obra	Valores por 200L de biodiesel produzido
Enchimento de óleo	5 minutos
Preparação do metóxido	55 minutos
Entrada de metóxido	10 minutos
Actuação de válvulas e accionamento do PLC	5 minutos
Mão-de-obra total	75 minutos

Todos os comandos do processo são montados num painel de controlo; possui programador analógico de comando de processo com avanços por mensagens 'step by step'; possui termostato e termómetro.

Materiais utilizados
Aço inox 304 e 316 Tubagem em inox 304, 316 e PTFE Construído segundo norma CE



BB-DIESEL
BIODIESEL SOLUTIONS

www.bb-diesel.com email: info@bb-diesel.com

Serviços:
Equipamento de biodiesel
Engenharia
Formação
Arrendamento de unidades
Optimização de produção

Morada:
BB-DIESEL
Casa do Adro, Alentejo
4860-022 ALVITE CBC - Portugal
Tel +351 912 641 766

BB200-CSRNA

Constituição do sistema BB200-CSRNA:

Especificações	BB200-CSRNA
Reactor de alta performance de 300 Litros, de envelope duplo, em aço inox	1 x
Reactor de metóxido de alta performance de 40Litros, AISI 316	1 x
Coluna de lavagem de biodiesel por resinas 120L/hora	1 x
Bomba do reactor de 0,75 KW / 160 litros por minuto	1 x
Bomba pneumática de mistura de metóxido de 15 L/min; 9 m³ an/hora	1 x
Unidades de aquecimento de 4 kW	1 x
PLC de controlo automático do sistema	Sim
Sondas de controlo de temperatura	Sim
Sondas de controlo de nível	Sim
Válvula de segurança de entrada de metóxido	Sim
Filtro detransesterificação de 1 micron	Sim
Filtro de polimento final de 1 micron	Sim
Ligações em aço inox com válvulas	Sim
Sistema eléctrico de 380/415 Volt – 50Hz, 30A	Sim
Painel de controlo	Sim
Sistema de admissão de óleo automático	Sim
Processo automático de reacção	Sim
Reactor de biodiesel de parede dupla com isolamento térmico	Sim
Informações de operação fornecidas pelo PLC tipo 'step by step'	Sim
Alarmes sonoros e luminosos	Sim
Sistema de lavagem automática por resinas de permuta iónica incluído	Sim
Sistema de filtração final incluído	Sim
Armazenamento necessário	Sim
Compressor de ar incluído	Não
Produto chave na mão (não necessita 'assemblagem')	Sim
Um ano de garantia para motores e válvulas	Sim
Cinco anos de garantia para tanques de aço inox	Sim
Construído segundo norma CE	Sim
Vem com manual de fácil compreensão	Sim
Vem com manual de operação	Sim
Tanques de armazenamento de biodiesel e matérias-primas incluídos	Não



BB-DIESEL
BIODIESEL SOLUTIONS

www.bb-diesel.com email: info@bb-diesel.com

Serviços:
Equipamento de biodiesel
Engenharia
Formação
Arrendamento de unidades
Optimização de produção

Morada:
BB-DIESEL
Casa do Adro, Alvilha
4860-022 ALVITE CBC - Portugal
Tel +351 912 641 766

BB200-CSRNA

Descrição do processo

O óleo recolhido deve ser pré-filtrado para garantir a separação dos resíduos grosseiros e armazenado durante 24 horas em depósitos de fundo cónico. Após este período o óleo deverá ser filtrado em filtros com malha de 60 a 100 micron, seguindo para o interior do reactor, por processo automático. O óleo será aquecido a 55°C, fazendo-se de seguida entrar o metóxido previamente preparado e iniciando-se a reacção, que será efectuada em processo automático. Terminada a reacção, o reactor entra em modo de pausa até terminar o tempo de decantação, após o qual será emitido um sinal sonoro e uma mensagem para escoar a glicerina. Retirada a glicerina, dá-se a lavagem por resinas de permuta iónica.

A lavagem do biodiesel por resinas de permuta iónica é efectuada fazendo passar o biodiesel pela coluna de resinas a uma velocidade constante, ficando o biodiesel isento de impurezas e pronto a ser utilizado ou armazenado. A coluna de lavagem armazena 40 Kg de resina Amberlite BD10Dry™ que permite lavar cerca de 36 000 Litros de biodiesel.

A preparação do metóxido deve ser efectuada logo após a entrada do óleo para o reactor, de forma a garantir que todo o NaOH está dissolvido no metanol no momento de entrada para o reactor (após o aquecimento do óleo).

A adição do NaOH no reactor de metóxido deve ser efectuada antes da entrada de metanol e de uma só vez com a maior brevidade possível, a fim de evitar a libertação de gases e a absorção de humidade por parte do hidróxido de sódio. O reactor de metóxido deve ser colocado num local fresco e arejado; durante o processo de preparação do metóxido devem ser utilizadas máscara e luvas

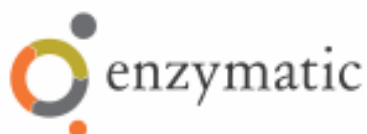
O biodiesel deve ser armazenado em locais de temperatura constante a fim de evitar condensações. Sempre que isso não se verificar possível ou sempre que haja necessidade de armazenar o biodiesel por períodos mais ou menos longos, é conveniente fazê-lo numa atmosfera inerte.

Obrigado pelo tempo dispensado na leitura deste folheto Informativo,

BB-DIESEL

www.bb-diesel.com

Anexo III – Cotações dos reagentes



Cotação Venda 2014102642

Original

Enzymatic, S.A.
Núcleo Empresarial A/ 8, Rua Francisco Franco Cannes
23 Bloco 1 Fração I, A-Cas-Labres
2690-500 Santo Antão do Tojal
Tel:+351 211 999 470
Fax:+351 211 999 469
Email: geral@enzymatic.pt
NIF:PTS10662025
www.enzymatic.pt

Dmo.(S) Sr.(x)
Instituto Politécnico de Setúbal
Dr Alexandre Gouveia
Campus IPS - Estefanilha
2914-193 SETÚBAL
PORTUGAL

Cliente	NIF	Requisição	Compromisso	Data	Vencimento
CC00271	PT503720364			27-06-2014	27-07-2014

Artigo	Descrição	Qtd	Un	Preço Unit	% Desc.	Preço Líq	%	Total
213872428	Sólido Hidróxido Leve 25 Kg Parvac	1.00	UN	140,32 EUR		140,32	23	140,32 EUR
Sem Imposto A/V de								
213872428	Material Comercial VR 200L	1.00		155,00 EUR		155,00	23	155,00 EUR
Sem Imposto A/V de								

Resumo Das			
Taxa	Redução	Total Das	Total
23	295,32€	67,62€	363,24€

Notas: Valor dos Artigos alternativos não estão incluídos no Total do Documento.

Em caso de encomenda por favor indicar o n.º deste documento

Condições Gerais de Fornecimento:

Validade da Proposta: 30 dias, salvo alteração de preços na origem.

Condições de Pagamento: 45 Dias

Condições de Portes: Encomendas inf. a 150€, Portes valor mín 10€ s/IVA

Observações: Preparado por: Renato Madeira

Total antes desconto	295,32
Desconto / Linha	
Desconto / Cliente	0,00
Total Líquido	295,32
Total de IVA	67,92
Total	EUR 363,24

Cópia do Documento Original

Pagamento/Payment	
Banco/Bank	CADIA GERAL DEPÓSITOS
Índice/Branch	0402
SWIFT	COOPRTPL
IBAN	PT500350403000306093040



Proposta 9002190697 de
25.06.2014

Página 2 / 3

VWR International
Material de Laboratório, Lda.

Vossa Referência: Alexandre Gouveia
Válido desde 25.06.2014 até 23.09.2014

10 28240.460	1 x 25 kg	1 x 70,00	70,00	1
Hidróxido sódio, lentilhas, técnico				

Código VWR: VWRC28240.460
País de origem: BE (Bélgica)

20 20903.550	1 x 200 l	1 x 195,00	195,00	1
Metanol, técnico (+ 98,5%)				

Código VWR: VWRC20903.550
País de origem: FR (França)

Alternativa a 20

30 20903.461	8 x 25 l	8 x 30,00	240,00	1
Metanol, técnico (+ 98,5%)				

Código VWR: VWRC20903.461
País de origem: FR (França)

	Valor Itens	Taxas	Valor Prod	IVA %	Valor IVA	Total Inc. IVA
1	265,00		265,00	23,0 %	60,95	325,95 EUR

Condições Entrega: CIF-Custo Seguro e Frete(,)
Condições Pagamento: 90 dias s/ desconto

Os preços apresentados não incluem IVA e devem ser acrescidos de IVA à taxa legal em vigor.
Os preços e condições apresentados são válidos durante o período de validade da proposta exceto no caso de aumentos de custo imprevistos por parte do fabricante.

Submeta o seu pedido de cotação no nosso site www.vwr.com para maior rapidez de resposta.
Artigos de envio em condições de temperatura especiais são cobrados valores de 10 Euros ou 25 Euros respetivamente, consoante seja envio refrigerado ou em gelo seco e, que é cobrado uma única vez por encomenda e por condição de transporte.

Atendemos com a maior satisfação todos os pedidos, no entanto reservamo-nos o direito de cobrar despesas de encomenda no valor de 8 Eur (continente) ou 28 Eur (ilhas) e para encomendas inferiores a 180 Eur despesas de encomenda mínima de 22 Eur e 45 Eur respetivamente.

Para encomendas efetuadas no nosso site, (apenas no continente) os valores anteriores serão reduzidos para 11 Eur e 5 Eur respetivamente.

Para produtos com serviços especiais acima de 1 Kg, os custos de transporte deverão ser sujeitos a cotação prévia. Até 1 Kg é cobrada um valor de 21,5 Eur.

Outros produtos com serviços especiais, cobramos custos de serviço de 21,5 Eur que é cobrada uma vez por cada encomenda.
Para cotações de assistência técnica, reservamo-nos o direito de enviar um aditamento ao orçamento se, no decorrer da intervenção for detetada alguma nova anomalia no equipamento e/ou a cobrar despesas de inspeção caso a reparação não seja aceite pelo cliente, bem como a cobrar portes de envio.

Em caso de encomenda solicitamos a V. Ex.as., que indiquem o número da cotação sem o qual não conseguiremos cumprir o prazo de entrega indicado

VWR INTERNATIONAL - Material de Laboratório, Lda.
Av. Tomás Ribeiro, 42 3-D
2790-221 Camarate
Tel. Geral - 351 21 3600770
Fax - 351 21 3600796/9
E-mail: info@gt.vwr.com

NIF: PT 503842770
Matriculada na Conservatória
do Registo Comercial de Cascais
sob o mesmo número de pessoa coletiva
Capital Social: EUR 1.084.000



153,89	138,33	440,55	3094,7	2995	2991	9080,7	770,17	746,48	745,26	2261,9
165,38	148,48	473,3	3079,1	2965,5	2956,9	9001,5	821,48	795,9	794,54	2411,93
176,92	158,63	506,05	3078,8	2970,8	2952	9001,6	872,8	845,42	843,74	2561,95
188,37	168,88	538,85	3073,9	2971,6	2967,2	9012,7	924,03	894,95	893,19	2712,16
199,84	179,09	571,62	3075,3	2969,9	2962,2	9007,5	975,28	944,44	942,56	2862,29
211,32	189,36	604,47	3080,2	2977,5	2971,9	9029,6	1026,6	994,07	992,09	3012,78
222,82	199,6	637,34	3082,1	2976,5	2968,9	9027,4	1078	1043,7	1041,6	3163,24
234,26	209,86	670,12	3073,2	2971,2	2969	9013,4	1129,2	1093,2	1091,1	3313,46
245,71	220,04	702,77	3067,3	2966,1	2954	8987,3	1180,3	1142,6	1140,3	3463,25
257,13	230,22	735,36	3060,2	2960,7	2949,2	8970,1	1231,3	1192	1189,5	3612,75
268,61	240,58	768,37	3084	2983	2985,3	9052,3	1282,7	1241,7	1239,2	3763,63
280,14	250,96	801,44	3087,6	2988,3	2985	9061	1334,2	1291,5	1289	3914,64
291,74	261,26	834,51	3094,2	2988,6	2977,7	9060,5	1385,8	1341,3	1338,6	4065,65
303,25	271,6	867,56	3089,5	2985,3	2985,5	9060,3	1437,3	1391,1	1388,3	4216,65
314,8	282	900,71	3090,6	2989,8	2988,8	9069,1	1488,8	1440,9	1438,2	4367,81
326,34	292,35	933,83	3093,4	2986,9	2986	9066,3	1540,3	1490,7	1487,9	4518,91
337,92	302,72	966,97	3094	2992	2985,3	9071,3	1591,9	1540,5	1537,7	4670,1
349,56	313,17	1000,24	3096,5	3002	2992,3	9090,9	1643,5	1590,6	1587,6	4821,61
360,99	323,48	1033,12	3074,8	2971,3	2974,2	9020,3	1694,7	1640,1	1637,1	4971,95
369,11	330,63	1055,99	2577,3	2507,9	2487,9	7573,1	1737,7	1681,9	1678,6	5098,17
375,05	335,52	1072,12	2909,8	2832,3	2813,3	8555,4	1786,2	1729,1	1725,5	5240,76
381	340,39	1088,22	2907,4	2829,1	2807,9	8544,4	1834,7	1776,3	1772,3	5383,17
386,92	345,27	1104,29	2905	2826,4	2807,4	8538,7	1883,1	1823,4	1819,1	5525,48
392,84	350,14	1120,37	2904,4	2824,9	2807	8536,3	1931,5	1870,4	1865,8	5667,75
398,77	354,99	1136,44	2907,4	2825,9	2807,1	8540,3	1979,9	1917,5	1912,6	5810,09
404,7	359,85	1152,5	2907,2	2825,6	2806	8538,8	2028,4	1964,6	1959,4	5952,4
410,07	364,51	1167,43	2095,9	2042,1	2026,7	6164,7	2063,3	1998,7	1993,2	6055,15
414,2	368,67	1179,76	444,15	448,04	442,35	1334,5	2070,7	2006,1	2000,5	6077,39
418,35	372,87	1192,11	442,27	450,54	442,28	1335,1	2078,1	2013,6	2007,9	6099,64
422,53	377,06	1204,45	441,53	451,39	440,18	1333,1	2085,5	2021,2	2015,3	6121,86
426,71	381,25	1216,8	441,88	451,31	439,75	1332,9	2092,8	2028,7	2022,6	6144,07
431,92	386,43	1232,24	507,83	513,97	503,11	1524,9	2101,3	2037,3	2031	6169,49
437,47	391,9	1248,55	525,5	534,02	518,86	1578,4	2110	2046,2	2039,6	6195,8
441,68	396,07	1260,87	441,35	452,92	437,66	1331,9	2117,4	2053,7	2046,9	6217,99
445,85	400,29	1273,23	439,97	451,92	441,11	1333	2124,7	2061,2	2054,3	6240,21
450,03	404,49	1285,59	440,74	451,51	440,56	1332,8	2132,1	2068,8	2061,6	6262,42
454,25	408,68	1297,96	441,7	452,98	438,32	1333	2139,4	2076,3	2068,9	6284,64
458,47	412,86	1310,33	441,69	452,83	438,11	1332,6	2146,8	2083,9	2076,2	6306,85
462,66	417,02	1322,67	442,8	450,81	437,88	1331,5	2154,2	2091,4	2083,5	6329,04
466,86	421,19	1335,02	442,6	451,35	438,48	1332,4	2161,6	2098,9	2090,8	6351,25
471,06	425,34	1347,33	442,68	450,96	437,57	1331,2	2168,9	2106,4	2096,1	6373,44
475,26	429,48	1359,63	442,79	451,45	436,18	1330,4	2176,3	2113,9	2105,4	6395,61
479,44	433,6	1371,91	442,77	448,99	436,19	1328	2183,7	2121,4	2112,6	6417,74
483,67	437,79	1384,35	444,16	451,33	438,77	1334,3	2191,1	2128,9	2120	6439,98
487,9	442,03	1396,9	444,41	451,74	442,62	1338,8	2198,5	2136,5	2127,3	6462,29
495,17	449,13	1418,41	627,27	624,41	612,09	1863,8	2209	2146,9	2137,5	6493,36
502,87	456,71	1441,23	700,19	700,58	686,24	2087	2220,6	2158,6	2149	6528,14
510,38	464,04	1463,39	702,15	702,09	684,36	2088,6	2232,3	2170,3	2160,4	6562,95
516,52	469,09	1480,06	2874,6	2796,9	2769,4	8441	2280,2	2216,9	2206,5	6703,63
522,47	473,94	1496,13	2931,2	2853,1	2827,5	8611,8	2329,1	2264,4	2253,7	6847,16
528,39	478,79	1512,19	2930	2850,8	2831	8611,7	2377,9	2311,9	2300,8	6990,69
534,31	483,67	1528,26	2929,4	2853,7	2833,5	8616,6	2426,7	2359,5	2348,1	7134,3
540,2	488,58	1544,31	2920,6	2849,7	2833,1	8603,4	2475,4	2407	2395,3	7277,69
546,1	493,46	1560,33	2918,5	2846,2	2828,1	8592,8	2524,1	2454,4	2442,4	7420,9
551,98	498,29	1576,28	2910,6	2835,6	2814,1	8560,3	2572,6	2501,7	2489,3	7563,57

557,79	503,1	1592,1	2890,5	2816	2801,2	8507,7	2620,7	2548,6	2536	7705,37
563,63	507,88	1607,91	2891,5	2816,2	2793,8	8501,5	2668,9	2595,6	2582,6	7847,06
569,48	512,62	1623,67	2888,7	2811,7	2784,3	8484,7	2717,1	2642,4	2629	7988,47
575,3	517,41	1639,45	2886,5	2812,9	2792,4	8491,8	2765,2	2689,3	2675,5	8130
581,09	522,19	1655,23	2889,2	2809,8	2797,3	8496,3	2813,3	2736,1	2722,1	8271,61
586,94	526,96	1671,03	2892,6	2815,7	2792,4	8500,7	2861,6	2783,1	2768,7	8413,29
592,75	531,75	1686,83	2890,3	2815,4	2798,3	8504,1	2909,7	2830	2815,3	8555,02
598,6	536,52	1702,63	2893,5	2817	2793,5	8504	2958	2876,9	2861,9	8696,75
604,44	541,29	1718,45	2898,5	2818,5	2799	8516	3006,3	2923,9	2908,5	8838,69
610,32	546,13	1734,4	2913,9	2839,4	2817	8570,3	3054,8	2971,2	2955,5	8981,52
616,22	550,97	1750,4	2920,4	2844,9	2823,5	8588,7	3103,5	3018,6	3002,5	9124,67
622,11	555,83	1766,39	2918,2	2842,3	2824,6	8585,1	3152,1	3066	3049,6	9267,75
628,01	560,64	1782,37	2923	2840,7	2818,5	8582,2	3200,9	3113,4	3096,6	9410,79
633,89	565,46	1798,37	2927,4	2841,3	2826	8594,7	3249,6	3160,7	3143,7	9554,04
639,78	570,28	1814,37	2926,7	2841,4	2824,1	8592,1	3298,4	3208,1	3190,8	9697,24
645,63	575,13	1830,36	2922,5	2838,1	2829,4	8590	3347,1	3255,4	3237,9	9840,4
651,48	579,98	1846,34	2921,6	2837,4	2828,2	8587,2	3395,8	3302,7	3285,1	9983,52
657,34	584,82	1862,33	2920,8	2838,9	2826,1	8585,8	3444,5	3350	3332,2	10126,6
663,21	589,68	1878,32	2920,3	2840,1	2827,8	8588,2	3493,2	3397,3	3379,3	10269,8
669,09	594,5	1894,28	2917,5	2838,7	2819,2	8575,4	3541,8	3444,6	3426,3	10412,7
674,96	599,31	1910,2	2913	2834,3	2812,8	8560	3590,3	3491,9	3473,1	10555,4
680,86	604,12	1926,16	2916,2	2837,1	2813,8	8567	3639	3539,1	3520	10698,1
686,71	608,96	1942,1	2913,4	2833,1	2819,1	8565,6	3687,5	3586,4	3567	10840,9
692,59	613,79	1958,05	2914,4	2836,7	2818,1	8569,2	3736,1	3633,6	3614	10983,7
698,47	618,59	1974	2917,9	2836,1	2815,2	8569,2	3784,7	3680,9	3660,9	11126,5
704,47	623,35	1989,94	2923,9	2838,6	2804,2	8566,7	3833,4	3728,2	3707,7	11269,3
710,49	628,11	2005,9	2924,5	2843,2	2805,1	8572,9	3882,2	3775,6	3754,4	11412,2
716,56	632,81	2021,83	2925,6	2843,4	2793,3	8562,3	3930,9	3823	3801	11554,9
722,57	637,56	2037,74	2917,6	2836,9	2798,1	8552,5	3979,6	3870,3	3847,6	11697,4
728,57	642,29	2053,58	2908,6	2830,2	2788,8	8527,6	4028,1	3917,5	3894,1	11839,6
734,58	647	2069,41	2907,2	2830,5	2784,4	8522,1	4076,5	3964,6	3940,5	11981,6
740,59	651,69	2085,2	2902,5	2825,6	2776,2	8504,2	4124,9	4011,7	3986,8	12123,3
746,53	656,39	2100,94	2896,5	2815,8	2778,3	8490,6	4173,2	4058,7	4033,1	12264,8
752,47	661,1	2116,66	2890,1	2815,3	2773,7	8479	4221,3	4105,6	4079,3	12406,2
758,41	665,78	2132,34	2885,1	2811,1	2766,1	8462,3	4269,4	4152,4	4125,4	12547,2
764,37	670,47	2148,05	2891,9	2816	2770,1	8477,9	4317,6	4199,4	4171,6	12688,5
770,31	675,17	2163,76	2890	2814,6	2773,2	8477,8	4365,8	4246,3	4217,8	12829,8
776,26	679,86	2179,48	2892,3	2815	2771,2	8478,5	4414	4293,2	4264	12971,1
782,2	684,54	2195,16	2888,9	2810,3	2768,8	8468,1	4462,1	4340	4310,1	13112,2
788,19	689,36	2211,14	2926,8	2849,6	2815,8	8592,2	4510,9	4387,5	4357	13255,4
794,29	694,28	2227,42	2816,7	2743,8	2703,9	8264,4	4557,8	4433,2	4402,1	13393,2
798,51	698,35	2239,62	406,58	415,86	396,49	1218,9	4564,6	4440,2	4408,7	13413,5
802,73	702,42	2251,84	407,44	415,99	395,64	1219,1	4571,4	4447,1	4415,3	13433,8
806,87	706,54	2264,04	404,39	413,17	401,67	1219,2	4578,2	4454	4422	13454,1
811	710,69	2276,25	402,74	413,25	402,51	1218,5	4584,9	4460,9	4428,7	13474,4
815,12	714,84	2288,45	401,65	413,41	402,5	1217,6	4591,6	4467,8	4435,4	13494,7
819,21	718,99	2300,6	400,49	412,01	402,79	1215,3	4598,2	4474,6	4442,1	13515
823,3	723,12	2312,73	401,57	411,7	402,39	1215,7	4604,9	4481,5	4448,8	13535,3
827,38	727,28	2324,88	400,18	411,42	404,12	1215,7	4611,6	4488,4	4455,6	13555,5
831,48	731,39	2336,99	400,62	412,28	399,87	1212,8	4618,3	4495,2	4462,2	13575,7
835,55	735,5	2349,07	400,74	409,72	401,13	1211,6	4625	4502,1	4468,9	13595,9
839,58	739,63	2361,14	399,39	408,63	403,23	1211,3	4631,6	4508,9	4475,6	13616,1
843,62	743,74	2373,25	401,33	407,77	403,52	1212,6	4638,3	4515,7	4482,4	13636,3
847,71	747,86	2385,37	401,4	410,85	401,52	1213,8	4645	4522,5	4489,1	13656,6
851,74	751,95	2397,44	402,25	406,57	402,72	1211,5	4651,7	4529,3	4495,8	13676,7

855,69	756,04	2409,4	399	404,11	404,16	1207,3	4658,3	4536	4502,5	13696,9
859,73	760,09	2421,38	401,04	407,37	399,19	1207,6	4665	4542,8	4509,2	13717
863,71	764,16	2433,34	399,99	405,27	402,14	1207,4	4671,7	4549,6	4515,9	13737,1
867,68	768,23	2445,31	400,15	404,23	403	1207,4	4678,4	4556,3	4522,6	13757,2
871,67	772,28	2457,25	400,81	404,4	400,67	1205,9	4685	4563	4529,3	13777,3
875,63	776,36	2469,21	398,96	403,95	403,06	1206	4691,7	4569,8	4536	13797,4
879,62	780,42	2481,16	399,78	405,57	401,34	1206,7	4698,4	4576,5	4542,7	13817,5
883,63	784,45	2493,11	401,32	406,41	399,61	1207,3	4705	4583,3	4549,3	13837,7
887,64	788,48	2505,03	401,19	406,06	398,44	1205,7	4711,7	4590,1	4556	13857,8
892,14	792,96	2518,37	683,45	682,36	677,04	2042,9	4723,1	4601,5	4567,2	13891,8
897,96	797,84	2534,32	2914,5	2838,4	2828,4	8581,2	4771,7	4648,8	4614,4	14034,8
902,96	802,47	2548,64	1486,4	1456,2	1448,2	4390,9	4796,5	4673	4638,5	14108
906,6	806,19	2559,56	361,32	367,86	363,7	1092,9	4802,5	4679,2	4644,6	14126,2
906,59	806,22	2559,58	0	1,74	1,67	3,41	4802,5	4679,2	4644,6	14126,3
906,33	806,91	2560,01	0	52,2	50,51	102,71	4802,5	4680,1	4645,5	14128
909,29	810,59	2569,81	312,12	341,12	352,62	1005,9	4807,7	4685,7	4651,3	14144,8
913,08	814,98	2581,91	395,19	418	429,81	1243	4814,3	4692,7	4658,5	14165,5
916,84	819,35	2593,94	390,02	411,79	424,76	1226,6	4820,8	4699,6	4665,6	14185,9
919,01	822,31	2601,47	200,05	232,81	243,82	676,68	4824,1	4703,5	4669,6	14197,2
920,24	824,43	2606,3	108,73	148,1	157,21	414,04	4825,9	4705,9	4672,3	14204,1
922,08	827,05	2612,79	209,61	247,9	252,66	710,17	4829,4	4710,1	4676,5	14215,9
925,94	831,51	2625,11	429,87	452,21	463,05	1345,1	4836,6	4717,6	4684,2	14238,4
930,77	836,45	2639,67	1503,1	1489,4	1492	4484,4	4861,6	4742,4	4709,1	14313,1
935,18	840,44	2652,09	2788,4	2741,1	2732,8	8262,2	4908,1	4788,1	4754,6	14450,8
941,33	846,19	2669,89	2910,1	2856,1	2856,4	8622,6	4956,6	4835,7	4802,2	14594,5
948,57	852,88	2690,75	2965,6	2907,1	2899	8771,7	5006	4884,2	4850,5	14740,7
955,65	859,42	2711,18	2951,5	2890	2883,5	8725	5055,2	4932,3	4898,6	14886,1
961,11	863,97	2726,11	2880	2803,6	2792,6	8476,2	5103,2	4979	4945,1	15027,4
966,47	868,39	2740,68	2873,1	2795,1	2785	8453,2	5151,1	5025,6	4991,5	15168,3
971,82	872,77	2755,19	2872,1	2790,2	2778,6	8440,9	5199	5072,1	5037,8	15309
977,12	877,14	2769,62	2859,5	2776,7	2769,5	8405,7	5246,6	5118,4	5084	15449,1
982,43	881,49	2784,03	2857	2776,8	2766,2	8400	5294,3	5164,7	5130,1	15589,1
987,7	885,86	2798,42	2851,4	2771,2	2766,4	8389	5341,8	5210,9	5176,2	15728,9
992,99	890,24	2812,84	2856,3	2778,5	2772,7	8407,4	5389,4	5257,2	5222,4	15869
998,3	894,62	2827,31	2866	2785	2776,5	8427,5	5437,2	5303,6	5268,7	16009,4
1003,6	898,97	2841,72	2862,2	2777,5	2769	8408,7	5484,9	5349,9	5314,9	16149,6
1008,9	903,32	2856,12	2855,9	2776,3	2764,5	8396,7	5532,5	5396,2	5360,9	16289,5
1014,2	907,65	2870,49	2854,6	2772,2	2759,6	8386,4	5580	5442,4	5406,9	16429,3
1019,5	912,04	2884,9	2854,6	2777,3	2773,7	8405,5	5627,6	5488,7	5453,2	16569,4
1024,8	916,44	2899,33	2857,7	2785	2773,6	8416,4	5675,2	5535,1	5499,4	16709,7
1030,1	920,84	2913,75	2856,3	2782	2773,9	8412,2	5722,8	5581,4	5545,6	16849,9
1035,4	925,22	2928,16	2855,5	2779,3	2770,9	8405,6	5770,4	5627,8	5591,8	16990
1040,7	929,57	2942,56	2858,6	2777,5	2767,6	8403,7	5818,1	5674	5637,9	17130
1046	933,93	2956,95	2856,7	2773,8	2770,2	8400,7	5865,7	5720,3	5684,1	17270
1051,2	938,31	2971,37	2861,1	2779,4	2776,3	8416,7	5913,4	5766,6	5730,4	17410,3
1056,5	942,7	2985,79	2856,8	2782,1	2771,3	8410,2	5961	5813	5776,5	17550,5
1061,8	947,08	3000,25	2865,9	2786,3	2777	8429,1	6008,8	5859,4	5822,8	17691
1067,1	951,48	3014,7	2862,5	2785,1	2779,8	8427,5	6056,5	5905,8	5869,2	17831,4
1072,5	955,85	3029,14	2866,4	2787,2	2773,8	8427,4	6104,2	5952,3	5915,4	17971,9
1077,8	960,24	3043,6	2865,5	2785,1	2780,5	8431,1	6152	5998,7	5961,7	18112,4
1083,1	964,64	3058,04	2862,2	2783,9	2780,2	8426,3	6199,7	6045,1	6008,1	18252,8
1088,4	969,02	3072,47	2860,6	2784	2773,4	8418	6247,4	6091,5	6054,3	18393,1
1093,6	973,41	3086,9	2858,8	2781,8	2776,3	8416,9	6295	6137,9	6100,6	18533,4
1098,9	977,77	3101,28	2856,4	2775,5	2766,7	8398,5	6342,6	6184,1	6146,7	18673,4
1104,2	982,1	3115,61	2847,8	2762,5	2761,3	8371,6	6390,1	6230,2	6192,7	18812,9

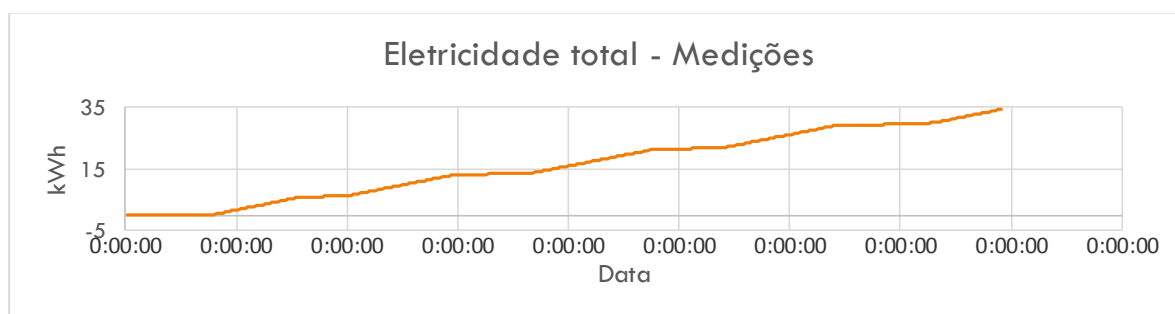
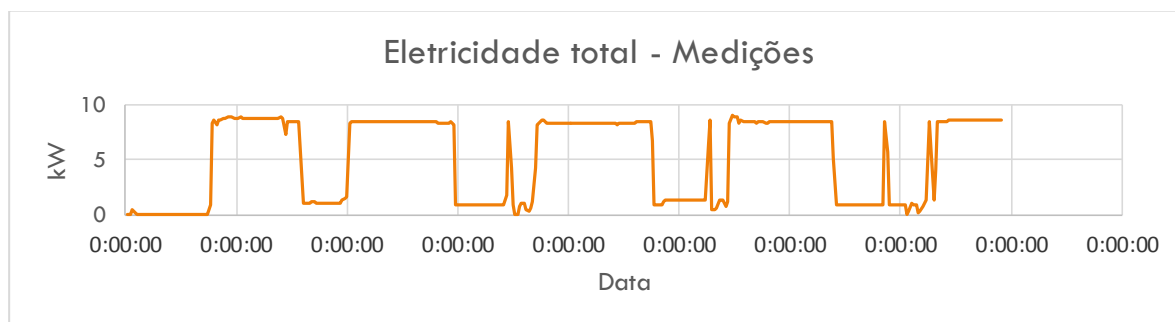
1109,4	986,41	3129,87	2837,1	2750,9	2747,9	8335,9	6437,4	6276	6238,5	18951,9
1114,6	990,72	3144,1	2830,1	2754,2	2743,6	8327,9	6484,5	6321,9	6284,2	19090,7
1119,9	995,07	3158,37	2833,6	2755,9	2751,9	8341,4	6531,8	6367,8	6330,1	19229,7
1125,1	999,4	3172,63	2834,3	2754,1	2750,9	8339,2	6579	6413,7	6375,9	19368,7
1130,5	1003,6	3186,91	2797,9	2737,2	2710,7	8245,8	6625,6	6459,4	6421,1	19506,1
1136,2	1008	3201,67	2843,3	2792,4	2755,6	8391,3	6673	6505,9	6467	19646
1141,9	1012,3	3216,43	2841,4	2789,4	2755,7	8386,5	6720,4	6552,4	6513	19785,7
1147,6	1016,6	3231,18	2841	2791,7	2754	8386,7	6767,7	6598,9	6558,9	19925,5
1153,3	1021	3245,95	2840,8	2796,3	2753,3	8390,4	6815,1	6645,5	6604,8	20065,3
1159	1025,4	3260,73	2838,5	2794,1	2765,3	8397,9	6862,4	6692,1	6650,8	20205,3
1164,7	1029,7	3275,5	2841,6	2792,7	2761,1	8395,4	6909,7	6738,6	6696,9	20345,2
1170,4	1034,1	3290,26	2840,9	2792,2	2756,8	8390	6957,1	6785,2	6742,8	20485,1
1176,1	1038,4	3305,01	2842,6	2790,5	2754,8	8387,8	7004,5	6831,7	6788,7	20624,9
1181,9	1042,8	3319,97	2873,5	2823,4	2784,1	8480,9	7052,4	6878,7	6835,1	20766,2
1187,7	1047,2	3335,02	2887,4	2838,9	2799,3	8525,6	7100,5	6926,1	6881,8	20908,3
1193,5	1051,7	3350,16	2897,1	2849,3	2813,8	8560,2	7148,8	6973,5	6928,7	21051
1199,3	1056,2	3365,26	2893,8	2845,4	2808,6	8547,8	7197	7021	6975,5	21193,4
1205,2	1060,6	3380,29	2885,7	2837,1	2789,7	8512,5	7245,1	7068,3	7022	21335,3
1211	1065	3395,3	2883,7	2834,3	2789,9	8507,9	7293,2	7115,5	7068,5	21477,1
1216,8	1069,4	3410,31	2880	2834,4	2795,7	8510,1	7341,2	7162,7	7115,1	21619
1222,3	1073,9	3425,12	2298,2	2264,6	2234,6	6797,4	7379,5	7200,5	7152,3	21732,2
1226,4	1078,1	3437,26	400,83	410,51	403,07	1214,4	7386,1	7207,3	7159	21752,5
1230,5	1082,2	3449,42	402,01	410,49	402,68	1215,2	7392,8	7214,2	7165,7	21772,7
1234,6	1086,4	3461,63	401,23	410,54	405,19	1217	7399,5	7221	7172,5	21793
1238,6	1090,5	3473,84	401,27	409,87	406,52	1217,7	7406,2	7227,8	7179,3	21813,3
1245,8	1097,9	3495,78	595,65	585,55	595,07	1776,3	7416,1	7237,6	7189,2	21842,9
1256,4	1108,5	3527,77	801,46	782,53	792,62	2376,6	7429,5	7250,6	7202,4	21882,5
1267	1119,1	3559,77	800,54	780,49	787,59	2368,6	7442,8	7263,6	7215,5	21922
1277,6	1129,7	3591,76	798,52	782,79	785,4	2366,7	7456,1	7276,7	7228,6	21961,4
1288,3	1140,2	3623,71	797,48	782,94	783,88	2364,3	7469,4	7289,7	7241,7	22000,9
1298,9	1150,8	3655,64	797,12	781,72	782,16	2361	7482,7	7302,8	7254,7	22040,2
1309,5	1161,3	3687,5	797,81	781,92	777,19	2356,9	7496	7315,8	7267,7	22079,5
1320,1	1171,9	3719,35	791,48	777,64	784,82	2353,9	7509,2	7328,8	7280,8	22118,7
1330,6	1182,5	3751,28	791,79	778,19	787,48	2357,5	7522,4	7341,7	7293,9	22158
1341,2	1193,1	3783,31	796,64	780,16	785,55	2362,4	7535,7	7354,7	7307	22197,4
1351,9	1203,7	3815,34	799,09	781,54	781,47	2362,1	7549	7367,8	7320	22236,7
1362,6	1214,2	3847,37	797,29	781,74	781,95	2361	7562,3	7380,8	7333	22276,1
1373,2	1224,9	3879,44	797,35	782,46	785,32	2365,1	7575,6	7393,8	7346,1	22315,5
1383,8	1235,4	3911,4	796,02	777,46	784,72	2358,2	7588,9	7406,8	7359,2	22354,8
1394,4	1246,1	3943,33	789,65	779,15	782,88	2351,7	7602	7419,8	7372,2	22394
1405	1256,6	3975,24	792,01	778,74	781,98	2352,7	7615,2	7432,7	7385,3	22433,2
1415,6	1267,2	4007,17	794,03	780,52	779,39	2353,9	7628,4	7445,8	7398,3	22472,5
1426,3	1277,7	4039,07	795,31	781,09	776,69	2353,1	7641,7	7458,8	7411,2	22511,7
1436,9	1288,3	4071,03	795,04	778,45	782,37	2355,9	7655	7471,7	7424,3	22550,9
1447,5	1298,8	4103,04	797,69	777,15	782,71	2357,6	7668,2	7484,7	7437,3	22590,2
1459,3	1309,9	4137,59	2334,8	2263,4	2265,3	6863,5	7707,2	7522,4	7475,1	22704,6
1471,4	1321	4172,62	3048,5	2956,4	2963,4	8968,3	7758	7571,7	7524,4	22854,1
1478,4	1328,1	4193,84	454,12	452,22	457,54	1363,9	7765,5	7579,2	7532,1	22876,8
1485,3	1335,1	4214,53	436,97	436,24	440,33	1313,5	7772,8	7586,5	7539,4	22898,7
1492,4	1342,6	4236,58	478,36	471,42	493,56	1443,3	7780,8	7594,4	7547,6	22922,8
1502,8	1353,4	4268,53	793,25	776,55	804,95	2374,8	7794	7607,3	7561	22962,4
1513,1	1364,2	4300,43	786,14	775,63	800,86	2362,6	7807,1	7620,2	7574,4	23001,7
1523,5	1375	4332,25	774,59	763,2	789,31	2327,1	7820	7633	7587,6	23040,5
1531,6	1383,7	4357,42	549,21	542,45	574,05	1665,7	7829,2	7642	7597,1	23068,3
1540,9	1393,5	4386,29	699,49	690,36	716,44	2106,3	7840,8	7653,5	7609,1	23103,4

1553	1405	4421,89	2945,7	2875,3	2882,7	8703,7	7889,9	7701,4	7657,1	23248,4
1565,1	1416,3	4457,27	3166,5	3089,8	3086,2	9342,5	7942,7	7752,9	7708,5	23404,2
1576,6	1427,1	4491,17	3127,1	3043,9	3048,2	9219,1	7994,8	7803,6	7759,3	23557,8
1588,1	1438	4525	3122	3042,3	3052,6	9216,9	8046,9	7854,4	7810,2	23711,4
1596,3	1445,6	4548,7	2871,8	2809,9	2811,3	8492,9	8094,7	7901,2	7857,1	23853
1602,3	1450,7	4565,25	2938	2859	2852,7	8649,7	8143,7	7948,8	7904,6	23997,1
1607,7	1455,1	4580,11	2920,9	2832	2831,7	8584,5	8192,4	7996	7951,8	24140,2
1613,1	1459,6	4594,89	2909,5	2829,7	2830,5	8569,8	8240,9	8043,2	7999	24283
1618,6	1464,1	4609,65	2908,8	2827,5	2823,8	8560,1	8289,3	8090,3	8046,1	24425,7
1624	1468,5	4624,37	2906,7	2821,5	2818,3	8546,5	8337,8	8137,3	8093	24568,1
1629,3	1472,9	4639,12	2913	2820,2	2825,5	8558,8	8386,3	8184,4	8140,1	24710,8
1634,7	1477,3	4653,73	2891,9	2799,4	2804,1	8495,4	8434,5	8231	8186,9	24852,4
1640	1481,7	4668,28	2883,1	2790,5	2796,3	8469,8	8482,6	8277,5	8233,5	24993,5
1645,3	1486,1	4682,84	2882,1	2792,4	2800,9	8475,3	8530,6	8324,1	8280,1	25134,8
1650,6	1490,5	4697,42	2881,4	2798,5	2798,6	8478,5	8578,6	8370,7	8326,8	25276,1
1656	1494,9	4711,98	2881,6	2799,3	2795	8475,8	8626,7	8417,4	8373,4	25417,4
1661,3	1499,2	4726,5	2878,5	2791,8	2788,9	8459,2	8674,6	8463,9	8419,8	25558,4
1666,7	1503,6	4741,04	2879,5	2794,9	2790,9	8465,3	8722,6	8510,5	8466,4	25699,4
1672	1508	4755,61	2879,7	2799,8	2798,6	8478	8770,6	8557,1	8513	25840,7
1677,4	1512,4	4770,21	2882,6	2808,4	2801,3	8492,4	8818,7	8603,9	8559,7	25982,3
1682,7	1516,8	4784,79	2881,4	2806,1	2799,3	8486,8	8866,7	8650,7	8606,3	26123,7
1688,1	1521,2	4799,43	2882,3	2815,7	2801,5	8509,5	8914,9	8697,6	8653	26265,6
1693,6	1525,7	4814,2	2911,8	2837,9	2820,6	8570,2	8963,4	8744,9	8700	26408,4
1699	1530,2	4828,97	2910	2830	2831,7	8571,6	9011,9	8792,1	8747,2	26551,3
1704,4	1534,7	4843,75	2912,2	2830,6	2830,4	8573,2	9060,5	8839,3	8794,4	26694,1
1709,8	1539,2	4858,48	2904	2828,5	2824,4	8557	9108,9	8886,4	8841,5	26836,8
1715,2	1543,6	4873,22	2908,1	2827,2	2818,1	8553,4	9157,3	8933,5	8888,5	26979,3
1720,6	1548,1	4887,95	2903,9	2830,8	2817,6	8552,3	9205,7	8980,7	8935,4	27121,9
1726	1552,6	4902,64	2902,3	2824,2	2812,3	8538,8	9254,1	9027,8	8982,3	27264,2
1731,4	1556,9	4917,22	2886,9	2803,6	2794,9	8485,4	9302,2	9074,5	9028,9	27405,6
1736,7	1561,4	4931,78	2879,2	2797,7	2796,8	8473,6	9350,2	9121,1	9075,5	27546,8
1742	1565,8	4946,34	2877,1	2800,8	2796,6	8474,5	9398,2	9167,8	9122,1	27688,1
1747,4	1570,2	4960,9	2879,3	2801,7	2792,7	8473,7	9446,2	9214,5	9168,6	27829,3
1752,8	1574,6	4975,56	2887,9	2815,9	2807,6	8521,4	9494,5	9261,4	9215,4	27971,3
1758,2	1579	4990,25	2901,2	2823,3	2809,9	8534,4	9542,8	9308,5	9262,3	28113,6
1763,6	1583,5	5004,99	2909,9	2829,8	2817,9	8557,5	9591,3	9355,7	9309,2	28256,2
1769	1587,9	5019,73	2911,3	2832,1	2816,2	8559,5	9639,8	9402,9	9356,2	28398,8
1774,5	1592,4	5034,48	2908,7	2830,8	2819,5	8558,9	9688,3	9450	9403,2	28541,5
1779,9	1596,9	5049,2	2901,6	2826,2	2815,6	8543,4	9736,7	9497,1	9450,1	28683,9
1785,3	1601,3	5063,9	2903,2	2826	2811,3	8540,5	9785	9544,2	9496,9	28826,2
1790,7	1605,7	5078,58	2899,2	2824,5	2806,2	8528,9	9833,4	9591,3	9543,7	28968,4
1796,1	1610,2	5093,27	2900,9	2822,2	2815,3	8538,4	9881,7	9638,4	9590,6	29110,7
1801,5	1614,6	5107,94	2898,6	2816,5	2810,9	8526	9930	9685,3	9637,5	29252,8
1806,9	1619	5122,58	2895,6	2810	2804,1	8509,7	9978,3	9732,1	9684,2	29394,6
1812,2	1623,5	5137,2	2890,4	2812	2805,3	8507,7	10026	9779	9731	29536,4
1817,6	1627,9	5151,84	2893,9	2815,4	2804,6	8513,9	10075	9825,9	9777,7	29678,3
1823	1632,3	5166,51	2902,4	2818,6	2805,9	8527	10123	9872,9	9824,5	29820,4
1828,1	1636,8	5180,85	1796,8	1756,3	1740,9	5294	10153	9902,2	9853,5	29908,6
1832,2	1641	5193,05	400,72	409,52	408,35	1218,6	10160	9909	9860,3	29928,9
1836,2	1645,2	5205,25	400,76	409,06	409,47	1219,3	10166	9915,8	9867,1	29949,3
1840,2	1649,4	5217,47	402	410,15	408,1	1220,3	10173	9922,6	9873,9	29969,6
1844,3	1653,6	5229,66	400,96	410,89	406,42	1218,3	10180	9929,5	9880,7	29989,9
1848,3	1657,8	5241,86	401,69	409,81	407,84	1219,4	10186	9936,3	9887,5	30010,2
1852,4	1661,9	5254,05	404,19	409,65	405,28	1219,1	10193	9943,2	9894,2	30030,6
1856,5	1666	5266,27	405,48	410,02	404,44	1219,9	10200	9950	9901	30050,9

1860,6	1670,2	5278,49	403,76	408,89	408,24	1220,9	10207	9956,8	9907,8	30071,2
1864,6	1674,4	5290,71	402,87	410,06	407	1219,9	10213	9963,6	9914,6	30091,6
1868,7	1678,5	5302,89	404,52	410,9	403,27	1218,7	10220	9970,5	9921,3	30111,9
1872,8	1682,7	5315,08	403,36	409,31	406,53	1219,2	10227	9977,3	9928,1	30132,2
1876,8	1686,8	5327,25	401,54	407,47	409,61	1218,6	10234	9984,1	9934,9	30152,5
1880,8	1691	5339,43	401,97	407,14	409,62	1218,7	10240	9990,9	9941,7	30172,8
1884,8	1695,2	5351,62	401,97	410,38	406,56	1218,9	10247	9997,7	9948,5	30193,1
1888,8	1699,4	5363,79	400,48	409,31	409,07	1218,9	10254	10005	9955,3	30213,4
1892,8	1703,6	5375,98	401,11	407,34	410,93	1219,4	10260	10011	9962,2	30233,8
1896,9	1707,7	5388,17	402,74	410,07	407,24	1220,1	10267	10018	9968,9	30254,1
1900,9	1711,9	5400,38	401,73	409,11	409,46	1220,3	10274	10025	9975,8	30274,4
1904,9	1716,1	5412,63	402,66	408,56	411,11	1222,3	10280	10032	9982,6	30294,8
1909	1720,4	5424,89	402,03	410,71	409,69	1222,4	10287	10039	9989,4	30315,2
1913,1	1724,5	5437,14	403,16	411,86	407,58	1222,6	10294	10046	9996,2	30335,6
1917,2	1728,7	5449,39	402,15	412,31	407,36	1221,8	10301	10052	10003	30355,9
1923,2	1733,8	5461,59	2896,1	2816	2811,4	8523,5	10349	10099	10050	30498
1928,4	1738,5	5480,82	1974,1	1924,7	1921,9	5820,7	10382	10131	10082	30595
1932,5	1742,7	5493,06	402,71	412,8	406,15	1221,7	10388	10138	10089	30615,4
1936,6	1746,9	5505,32	402,47	412,03	407,91	1222,4	10395	10145	10095	30635,7
1940,7	1751,1	5517,57	401,16	412,25	408,68	1222,1	10402	10152	10102	30656,1
1944,8	1755,3	5529,78	401,03	412,28	406,15	1219,5	10408	10159	10109	30676,4
1948,8	1759,4	5541,94	402,3	409,66	405,16	1217,1	10415	10166	10116	30696,7
1952,9	1763,6	5554,1	401,39	413,12	402,8	1217,3	10422	10173	10123	30717
1957	1767,8	5566,27	400,44	411,07	406,67	1218,2	10429	10179	10129	30737,3
1960,7	1771,6	5577,43	365,76	375,88	370,19	1111,8	10435	10186	10135	30755,8
1960,7	1771,6	5577,43	0	0	0	0	10435	10186	10135	30755,8
1962	1773,2	5581,71	131,11	146,23	149,98	427,32	10437	10188	10138	30763
1965,8	1777,6	5593,79	387,08	410,95	424,62	1222,6	10443	10195	10145	30783,3
1969,5	1782	5605,84	382,91	407,15	418,47	1208,5	10450	10202	10152	30803,5
1973,2	1786,4	5617,8	362,11	386,5	404,63	1153,3	10456	10208	10159	30822,7
1973,7	1787,8	5620,42	53,28	99,95	104,7	257,92	10457	10210	10161	30827
1974,8	1789,8	5624,7	98,78	140,18	146,75	385,72	10458	10212	10163	30833,4
1977,6	1793,3	5634,07	309,67	341,33	348,06	999,06	10463	10218	10169	30850,1
1981,5	1797,7	5646,4	426,26	446,41	457,83	1330,5	10471	10225	10176	30872,3
1985,5	1802,3	5659,13	513,73	530,21	540,55	1584,5	10479	10234	10185	30898,7
1990,5	1806,8	5673,46	2868,3	2815	2807,7	84,91	10527	10281	10232	31040,2
1996,9	1813,1	5692,39	2073,8	2041,1	2043,1	6158	10561	10315	10266	31142,8
2003,1	1819,7	5711,45	573,04	584,89	596,42	1754,4	10571	10325	10276	31172
2009	1825,6	5729,21	1482,2	1458,4	1465	4405,5	10596	10349	10301	31245,5
2014,5	1830,1	5743,98	2905,7	2818,2	2809,9	8533,7	10644	10396	10347	31387,7
2019,9	1834,6	5758,81	2918,7	2835,4	2827,8	8581,8	10693	10443	10395	31530,7
2025,3	1839,1	5773,64	2920,7	2838,8	2827,2	8586,6	10741	10491	10442	31673,8
2030,8	1843,6	5788,47	2919,6	2838,3	2829	8586,9	10790	10538	10489	31817
2036,2	1848,1	5803,29	2915,8	2837,8	2830,5	8584,2	10839	10585	10536	31960
2041,7	1852,7	5818,37	2960,2	2879,4	2869	8708,6	10888	10633	10584	32105,2
2047,3	1857,3	5833,45	2957,6	2878,5	2869,1	8705,1	10937	10681	10632	32250,3
2052,8	1861,9	5848,54	2961,9	2879,9	2867,1	8708,9	10987	10729	10679	32395,4
2058,3	1866,5	5863,57	2955,3	2873	2856,6	8684,9	11036	10777	10727	32540,2
2063,9	1871,1	5878,62	2949,9	2873,9	2862,7	8686,5	11085	10825	10775	32684,9
2069,4	1875,6	5893,66	2951	2870,7	2863	8684,7	11134	10873	10822	32829,7
2074,9	1880,2	5908,69	2953,7	2873,8	2856,3	8683,8	11184	10921	10870	32974,4
2080,4	1884,8	5923,72	2952,3	2870,3	2861,2	8683,8	11233	10969	10918	33119,1
2085,9	1889,3	5938,78	2955,3	2875,7	2860,3	8691,3	11282	11017	10965	33264
2091,4	1893,9	5953,83	2953,6	2872	2866,8	8692,4	11331	11064	11013	33408,9
2096,9	1898,5	5968,87	2953,7	2871,2	2863,4	8688,3	11380	11112	11061	33553,7

2102,4	1903,1	5983,92	2952,9	2872,4	2863	8688,3	11430	11160	11109	33698,5
2107,9	1907,7	5998,97	2956,4	2872,7	2863,1	8692,2	11479	11208	11156	33843,3
2113,5	1912,2	6014,03	2957	2879,3	2861,4	8697,7	11528	11256	11204	33988,3
2119	1916,8	6029,09	2956,6	2875,2	2862,3	8694,1	11578	11304	11252	34133,2
2124,5	1921,4	6044,14	2953,6	2870,3	2867,3	8691,2	11627	11352	11300	34278,1
2130	1926	6059,21	2957,1	2873,2	2867,6	8697,8	11676	11400	11347	34423
2135,5	1930,6	6074,27	2953	2870,6	2870,6	8694,2	11725	11448	11395	34567,9
2141	1935,2	6089,23	2938,7	2858,6	2854,2	8651,4	11774	11495	11443	34712,1
2146,4	1939,7	6104,18	2937,5	2859,7	2850,3	8647,5	11823	11543	11490	34856,2
2151,9	1944,3	6119,13	2938	2857,4	2854,5	8649,9	11872	11590	11538	35000,4
2157,4	1948,9	6134,13	2948,6	2864,7	2858,2	8671,4	11921	11638	11585	35144,9
2162,9	1953,4	6149,17	2955,4	2871,8	2861,1	8688,2	11971	11686	11633	35289,7
2168,4	1958	6164,21	2953,2	2874,6	2860,8	8688,6	12020	11734	11681	35434,5
2174	1962,6	6179,24	2952,7	2873,4	2861,1	8687,2	12069	11782	11729	35579,3

Anexo V – Diagramas da análise energética



Anexo VI – Simulação dos painéis solares térmicos

Localização, posição e envolvente do sistema						

Concelho de Setúbal						
Latitude 38.5°N (nominal)						
Longitude 8.9°W (nominal)						
TRY SNCE 2006						
-						
Inclinação do painel: 54°						
Azimute do painel: 0°						
Obstruções do horizonte: 3°(por defeito)						

Balanço energético mensal e anual						

	Rad.Horiz.	Rad.Inclin.	Desperdiçado	Fornecido	Carga	Apoio
	kWh/m²	kWh/m²	kWh	kWh	kWh	kWh

Janeiro	65	117	.	63	88	26
Fevereiro	80	120	1.	57	74	18
Março	120	146	1.	79	79	0
Abril	157	152	1.	72	79	7
Maio	201	170	5.	86	88	3
Junho	217	169	2.	74	74	0
Julho	234	188	11.	84	84	0
Agosto	213	197	69.	0	0	0
Setembro	151	169	26.	74	74	0
Outubro	110	155	.	88	88	0
Novembro	74	126	1.	73	79	6
Dezembro	61	111	.	71	79	8

Anual	1682	1821	119.	821	888	67

Fracção solar: 92.4%						
Produtividade: 109 kWh/[m² colector] (N.B.: muito baixa!)						

Anexo VII – Simulação dos painéis solares fotovoltaicos

----- Climatologia

Concelho de Setúbal
Latitude 38.5°N (nominal)
Longitude 8.9°W (nominal)
TRY SNCE 2006
-

Obstruções do horizonte: 3° (por defeito)

----- Balanço energético mensal e anual

	E(rad) kWh	E(PV) kWh	E(exc) kWh	E(sist) kWh	Carga kWh
Janeiro	1160	52	12.8	27	46
Fevereiro	1253	55	14.1	27	40
Março	1620	71	17.7	35	44
Abril	1804	77	26.9	36	42
Maio	2096	89	31.8	40	46
Junho	2129	89	31.7	39	42
Julho	2357	96	37.1	44	44
Agosto	2369	96	34.2	45	46
Setembro	1922	80	24.2	37	40
Outubro	1648	70	12.5	41	46
Novembro	1266	56	11.5	28	44
Dezembro	1102	49	6.7	26	42
Anual	20728	879	261.2	424	522

Probabilidade de perda de carga: 44%

Rendimento global: 2.% Produtividade: 709 Wh/Wp

E(rad): energia solar incidente no painel fotovoltaico
E(pv): energia eléctrica convertida pelo painel fotovoltaico
E(exc): energia eléctrica dissipada (de origem solar)
E(sist): energia eléctrica fornecida pelo sistema
Carga: procura de energia eléctrica (consumos)